N° d'ordre : 170

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Jean-Charles GIUNTINI

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Étude cinétique de la transition allotropique du bromure d'ammonium

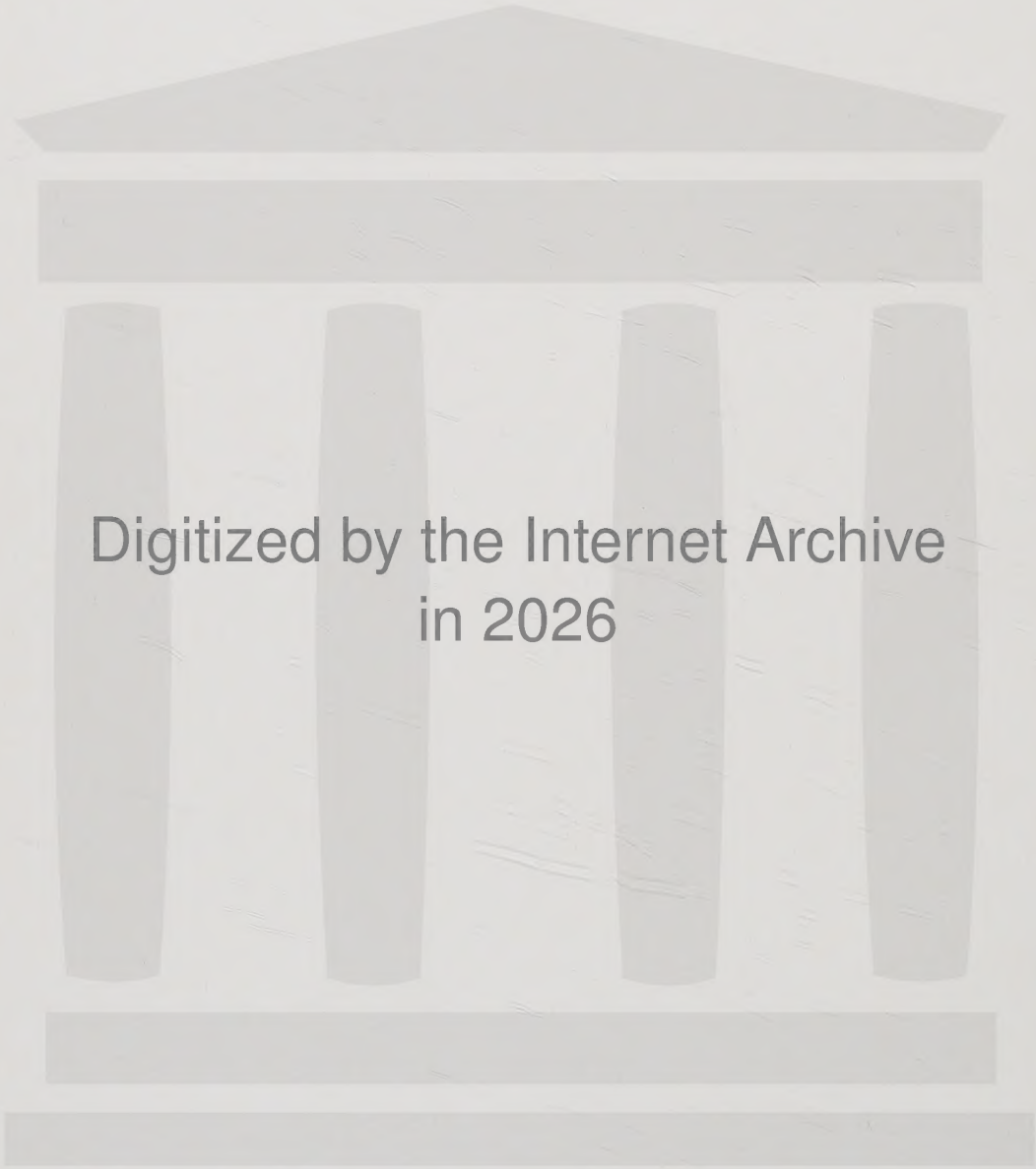
---

Soutenue le 10 juillet 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président.*

A. MARCHAND, Professeur .....
M. DESTRIAU, Professeur ..... } *Examinateurs*
P. DELHAES, Maître de Recherches au C.N.R.S.....

— 1972 —


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547317_0011

N° d'ordre : 170

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Jean-Charles GIUNTINI

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

Étude cinétique de la transition allotropique du bromure d'ammonium

Soutenue le 10 juillet 1972, devant la Commission d'Examen :

MM. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président.*

A. MARCHAND, Professeur .....
M. DESTRIAU, Professeur ..... } *Examinateurs*
P. DELHAES, Maître de Recherches au C.N.R.S.....

— 1972 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents,

A ma femme.

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherches Paul Pascal.

Je prie Monsieur le Professeur A. PACAULT, Directeur du Centre, de bien vouloir agréer l'expression de ma très profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et les conseils éclairés qu'il m'a prodigués.

Messieurs les Professeurs A. MARCHAND et M. DESTRIAU ont bien voulu participer au jury de cette thèse. Qu'ils soient assurés de ma sincère gratitude.

Je suis heureux de pouvoir exprimer aussi ma reconnaissance et ma vive sympathie à Monsieur P. DELHAES, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a accepté de participer au jury de cette thèse.

Monsieur S. FLANDROIS a suivi l'évolution de ce travail depuis le début ; qu'il soit remercié de l'aide efficace qu'il m'a apportée.

Monsieur PIAUD, et Monsieur FÜG ont imaginé, puis Monsieur AUDIN a réalisé, un appareil indispensable à la poursuite de cette étude : qu'ils en soient ici remerciés.

Monsieur SANCHEZ m'a souvent prodigué des conseils pour l'utilisation de l'ordinateur ; je l'en remercie vivement.

Je tiens à remercier tous mes camarades chercheurs et techniciens qui, par leur présence, créent l'ambiance, sympathique et propice à l'épanouissement intellectuel, du centre de Recherches Paul Pascal.

Enfin, la présentation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'aide compétente et charmante de Madame CAZAUX et le talent de Monsieur MOINEAU.

INTRODUCTION

La notion de transition de phase n'est pas totalement élucidée. Si elle a fait l'objet de nombreuses études thermodynamiques, les études cinétiques sont rares. En 1933, EHRENFEST rangea les transitions en deux classes : d'une part, les transitions du premier ordre, d'autre part, celles du second ordre. Les critères de ce classement furent étayés dès 1937 par la théorie de LANDAU. Cependant, ils ne prennent en considération que les propriétés des états d'équilibre et négligent de ce fait l'allure même de l'évolution. En fait, on ne peut décrire complètement une transition qu'en mettant conjointement en oeuvre une étude thermodynamique et une étude cinétique. Il serait donc souhaitable d'envisager une conception plus unitaire de ces deux disciplines.

Dans cette optique, A. PACAULT a proposé une approche phénoménologique afin d'analyser les résultats d'études cinétiques. Afin de poursuivre l'élaboration de cette phénoménologie, une partie de l'activité du Centre de Recherches Paul Pascal est orientée vers l'étude de l'évolution des systèmes. C'est ainsi qu'il fut montré que l'évolution de nombreux systèmes chimiques pouvait s'interpréter dans le cadre d'une règle cinétique.

Cependant, l'analyse phénoménologique de systèmes physiques restait à faire. Le présent travail est une première tentative dans cette direction. Nous observerons donc "in situ" la cinétique d'une transition ayant déjà fait l'objet d'études thermodynamiques. Puis, après un bref rappel des classifications, nous analyserons d'un point de vue phénoménologique les résultats obtenus.

ETUDE CINETIQUE DE LA TRANSITION ALLOTROPIQUE

DU BROMURE D'AMMONIUM

1 - INTRODUCTION

Dans cette première partie destinée à montrer quels suppléments d'information une étude cinétique peut apporter à une étude statique, il était judicieux de choisir une transition dont on puisse dire qu'elle avait été complètement explorée par des procédés statiques. Pour des raisons de commodité expérimentale, il était en outre préférable de considérer une transition dont la température fut facile à atteindre.

Nous avons alors cherché un exemple type parmi les sels d'ammonium : ils sont en effet nombreux à subir une transition allotropique. Parmi eux, le bromure d'ammonium a plus particulièrement retenu notre attention par l'importance des travaux qu'il avait déjà suscités (1 à 8).

1.1. Etudes radiocristallographiques

A 20°C le bromure d'ammonium est un solide blanc cristallisé sous la forme cubique. D'après de nombreuses études (9,10,11,12) le paramètre de la maille à 25°C est $a_{25} = 4.0581 \pm 0.0015$ Å. A 25°C la densité du bromure d'ammonium est d = 2.429 (13) ; il y a donc un groupement formulaire NH_4Br par maille. Le diagramme de poudre de la forme basse température est ainsi parfaitement connu : on peut en résumer les principales caractéristiques dans le tableau suivant :

I/I_o	h k l	d en Å	θ observé en d°
30	100	4.0581	10.94
100	110	2.8695	15.57
10	111	2.3334	19.27
12	200	2.0290	22.31
25	210	1.8148	25.12

A 137°C plusieurs auteurs (14)(15)(16) ont constaté une transformation allotropique qui lui fait abandonner la forme cubique, type CsCl, pour la forme cubique face centrée, type NaCl.

Les propriétés cristallines de cette nouvelle forme peuvent se résumer comme suit :

I/I_o	h k l	d en Å	θ en d°
21	111	3.8643	11.207
100	200	3.4332	12.965
75	220	2.4277	18.500
42	311	2.0703	21.840

A 150°C, le paramètre de la maille est devenu a = 6.866 ± 0.003 Å et la maille élémentaire contient quatre groupements formulaires NH_4Br ce qui donne une densité d = 1.948.

La variation du volume occupé par un groupement formulaire NH_4Br entre les formes basse température et haute température est donc fort importante.

Enfin, 400°C est la température normale de sublimation (17). Cependant, dès 300°C, la tension de vapeur est de 55 mm de mercure et à 320°C elle atteint 100.5 mm de mercure.

1.2. Etude thermodynamique

L'enthalpie de la transition est $\Delta H = 640 \pm 25$ cal/mole (12).

1.3. Choix des méthodes

A la vue des renseignements que nous possédions déjà sur le bromure d'ammonium, les motivations de ce choix apparaissent clairement.

Nous avons étudié dans un premier temps la cinétique de transformation allotropique du bromure d'ammonium par analyse enthalpique différentielle puis nous l'avons suivie par radiocristallographie.

ETUDE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

1 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

1.1. Principe de l'AED

Cette technique permet de déterminer l'enthalpie qui peut être mise en jeu lorsqu'on modifie la température d'une substance.

A cet effet, l'échantillon considéré et une référence sont isolés thermiquement, mais placés dans une enceinte commune. La référence quant à elle doit être inerte dans le domaine de température exploré. Au cours de l'analyse on fait croître linéairement en fonction du temps la température de l'enceinte, et on enregistre la différence de puissance requise pour maintenir à la même température la gaine de la référence et celle de l'échantillon.

Ainsi, l'énergie qu'absorbe ou fournit l'échantillon par unité de temps doit être exactement compensée par la variation correspondante de la puissance électrique du chauffage. En mesurant cette puissance électrique on mesure le flux thermique échangé entre l'échantillon et l'appareil.

L'intégrale par rapport au temps de la courbe enregistrée est proportionnelle à la valeur de l'enthalpie recherchée.

Ce schéma de principe de la mesure n'est valable en fait que dans le cadre d'approximations que nous justifierons ultérieurement par un examen approfondi du fonctionnement de l'appareil. Pour lors, contentons-nous d'observer les résultats qu'on peut obtenir au cours d'une manipulation.

1.1.1. Equation de principe

Nous notons par $\frac{dq}{dt}$ le flux thermique échangé entre l'échantillon et l'appareil. Il est égal à :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{T_p - T_s}{R} \qquad (1)$$

T_p = température programmée

T_s = température de l'échantillon

R = résistance thermique*

---

*R est évidemment fonction des températures T_p et T_s. Nous la tiendrons cependant pour constante en établissant l'équation de principe : cela constitue une des approximations.

Pour la commodité des calculs, nous traiterons le cas du régime stationnaire séparément de celui du régime non stationnaire.

Régime stationnaire : le flux de chaleur échangé entre l'échantillon et son environnement est constant. Cette situation ne peut intervenir au début d'une montée en température ; il faut attendre assez longtemps pour y parvenir.

L'échantillon n'est le siège d'aucun phénomène. En augmentant T_p de dT_p on fournit à l'échantillon la quantité de chaleur $dq_1 = C_s\ dT_p$ et de même à la référence $dq_2 = C_R\ dT_p$, C_s = capacité calorifique de l'échantillon, C_R = capacité calorifique de la référence. La différence enregistrée est donc :

$$\frac{dq}{dt} = (C_s - C_R)\ \frac{dT_p}{dt} \qquad (2)$$

Cette équation est l'expression analytique de la ligne de base.

Régime non stationnaire

Supposons maintenant que lorsque la température varie de T_p à $T_p + dT_p$, l'échantillon soit le siège d'un phénomène thermique. Il libère l'énergie dh dans le même temps que dt qui a permis l'accroissement de température dT_p. Cette énergie dh est soit utilisée à échauffer l'échantillon soit évacuée par l'appareil. Cette fois, l'élévation de température dT_s de l'échantillon ne peut plus être considérée comme égale à dT_p.

$$\begin{aligned} dq_1 &= -\,dh + C_s\ dT_s \\ &= C_s\ dT_p - dh + C_s\ d(T_s - T_p) \\ dq_1 &= C_s\ dT_p - dh - RC_s\ d\left(\frac{dq}{dt}\right) \\ dq_2 &= C_R\ dT_p \end{aligned} \qquad (3)$$

En rapprochant les équations (1) et (3) nous aboutissons à :

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_s - C_R)\ \frac{dT_p}{dt} - RC_s\ \frac{d^2q}{dt^2} \qquad (4)$$

1.1.2. Etude de l'équation générale

Tout au long de cette étude nous supposons réalisées les conditions suivantes : la variation $\frac{dT_p}{dt}$ reste constante au cours d'une expérience, les capacités calorifiques C_s et C_R sont indépendantes de la température. On considère de la sorte que la ligne de base est parallèle à l'axe des temps. Ces hy-

pothèses simplificatrices permettent, ainsi que nous allons le voir, une exploitation rapide des courbes obtenues.

Premiers cas $\frac{dh}{dt} = 0$ définition de la variable y = écart à la ligne de base :

L'équation (4) devient : $\frac{dq}{dt} + RC_s \frac{d^2q}{dt^2} = (C_s - C_R) \frac{dT_p}{dt}$

L'intégration donne la forme analytique de l'enregistrement

$$\frac{dq}{dt} = (C_s - C_R) \frac{dT_p}{dt} (1 - e^{-t/RC_s}) \qquad (5)$$

Pour des raisons de commodité, on préfère choisir comme variable

$$y = \frac{dq}{dt} - (C_s - C_R) \frac{dT_p}{dt}$$

C'est l'écart à la ligne de base déjà étudiée à propos de l'équation (2).

D'après les conditions liminaires la quantité $y_o = (C_s - C_R) \frac{dT_p}{dt}$ est constante tout au long de l'enregistrement. En notant $\tau = RC_s$ l'équation (5) s'écrira désormais

$$y = y_o \; e^{-t/\tau}$$

C'est cette forme, très souvent rencontrée en physique qui caractérise chaque retour de l'enregistrement vers la ligne de base, que ce soit au départ d'une montée en température ou à la fin d'une transition isotherme.

Cela confère à l'appareil les propriétés d'un filtre passe bas.

Second cas $\frac{dh}{dt} \neq 0$ signification du pic enregistré :

Intégrons l'équation (4) : de t_1 moment où l'enregistrement s'écarte de la ligne de base (à cet instant la température programmée est T_1).

à t_2 moment où l'enregistrement revient à la ligne de base (la température programmée sera T_2).

Ainsi l'ordonnée $\frac{dq}{dt}(t_1)$ est égale à l'ordonnée $\frac{dq}{dt}(t_2)$ puisqu'on a supposé que la ligne de base est parallèle à l'axe des temps

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{dh}{dt} \, dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dq}{dt} \, dt + \int_{t_1}^{t_2} R C_s \frac{d^2q}{dt^2} - \int_{t_1}^{t_2} (C_s - C_R) \frac{dT_p}{dt} \, dt$$

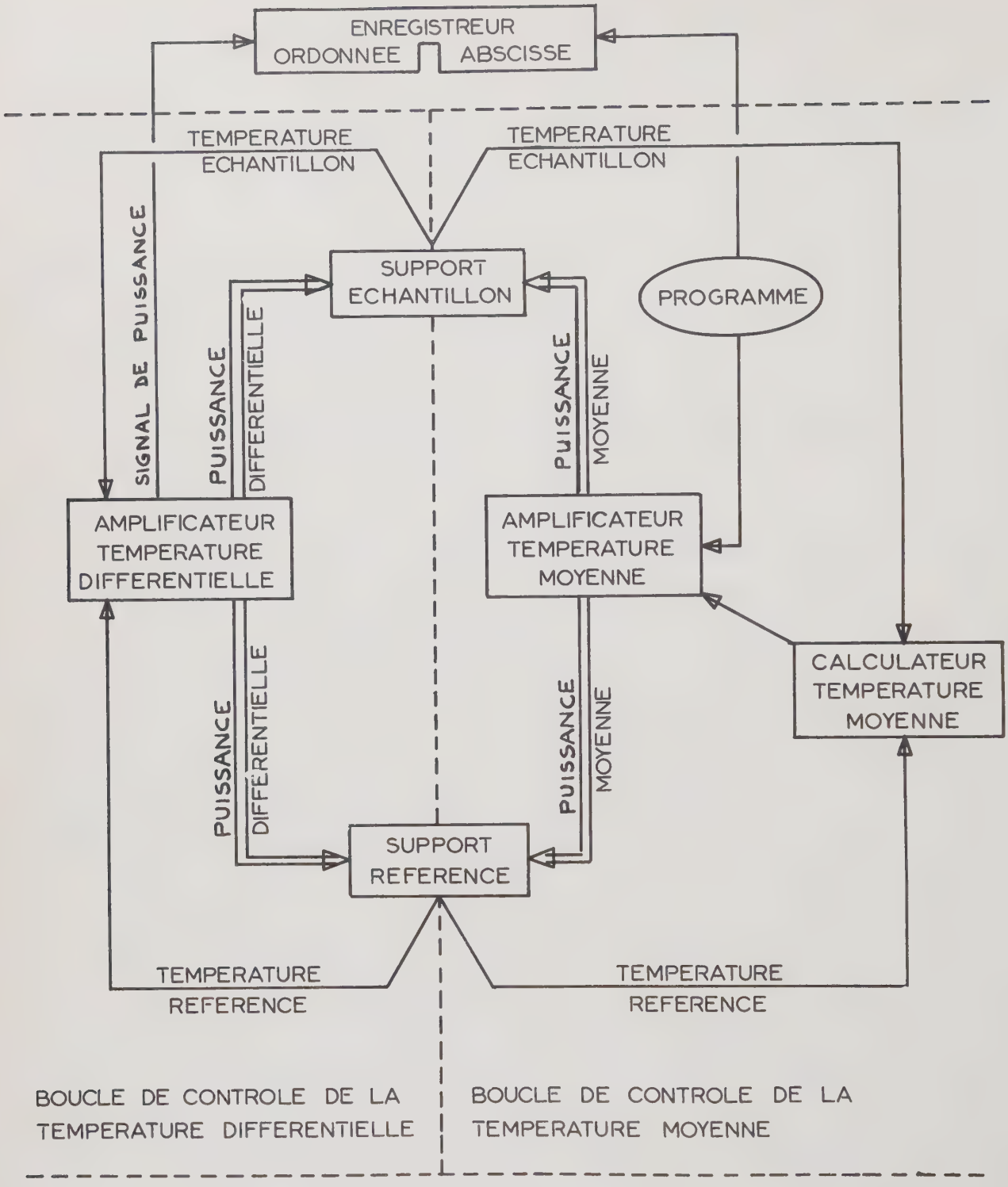


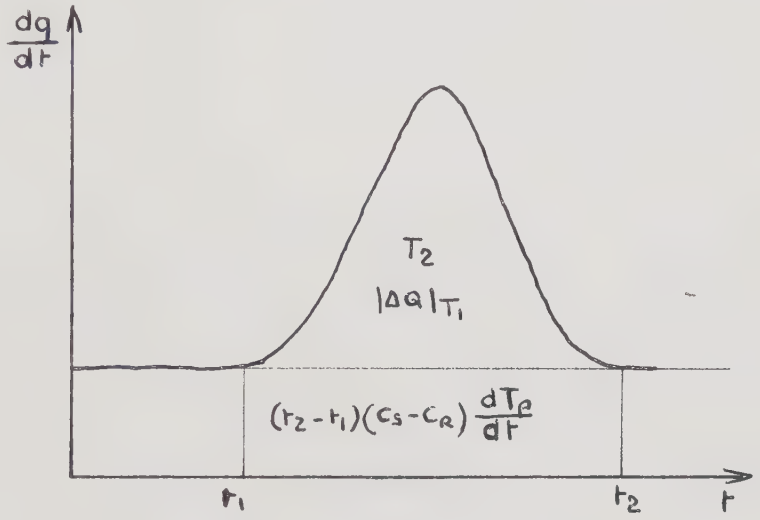
Figure I : Schéma général de l'appareil DSCII (Perkin Elmer)

Soit $$|\Delta H|_{T_1}^{T_2} = |\Delta Q|_{t_1}^{t_2} + R\,C_s \left|\frac{dq}{dt}\right|_{t_1}^{t_2} - (t_2 - t_1)(C_s - C_R)\frac{dT_p}{dt}$$

$$|\Delta H|_{T_1}^{T_2} = |\Delta Q|_{T_1}^{T_2} + R\,C_s \left|\frac{dq}{dt}(t_1) - \frac{dq}{dt}(t_2)\right| - (t_2 - t_1)(C_s - C_R)\frac{dT_p}{dt}$$

$$= 0$$

Cette dernière égalité établit que l'enthalpie de la transition est directement proportionnelle à l'aire comprise entre le pic et la ligne de base.



1.1.3. Exploitation de l'équation (4)

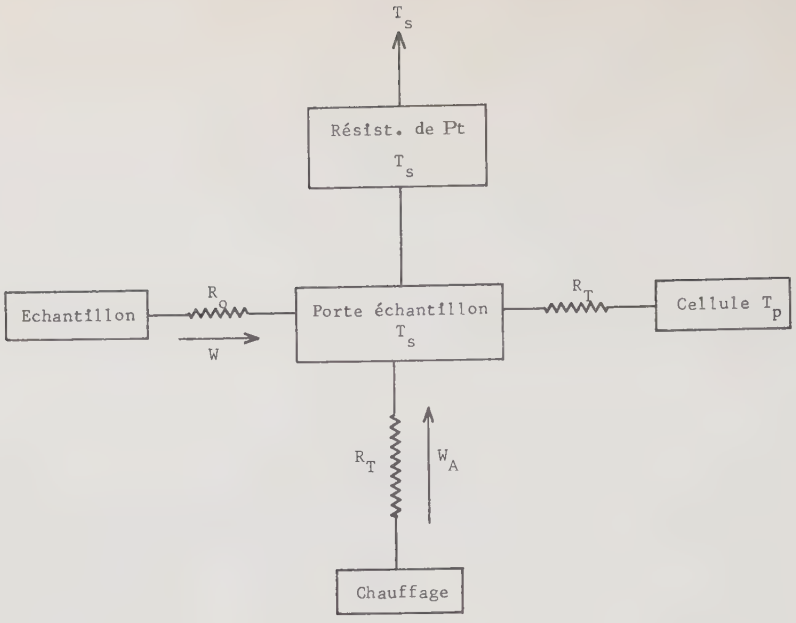
Nous écrirons désormais l'équation (4) sous la forme

$$-\frac{dh}{dt} = y + RC_s\,\dot{y} \qquad (8)$$

RC_s est une quantité que nous savons déterminer expérimentalement. Il nous suffit donc d'exprimer analytiquement $y = f(t)$ pour connaître la loi d'évolution $\frac{dh}{dt}(t, T)$.

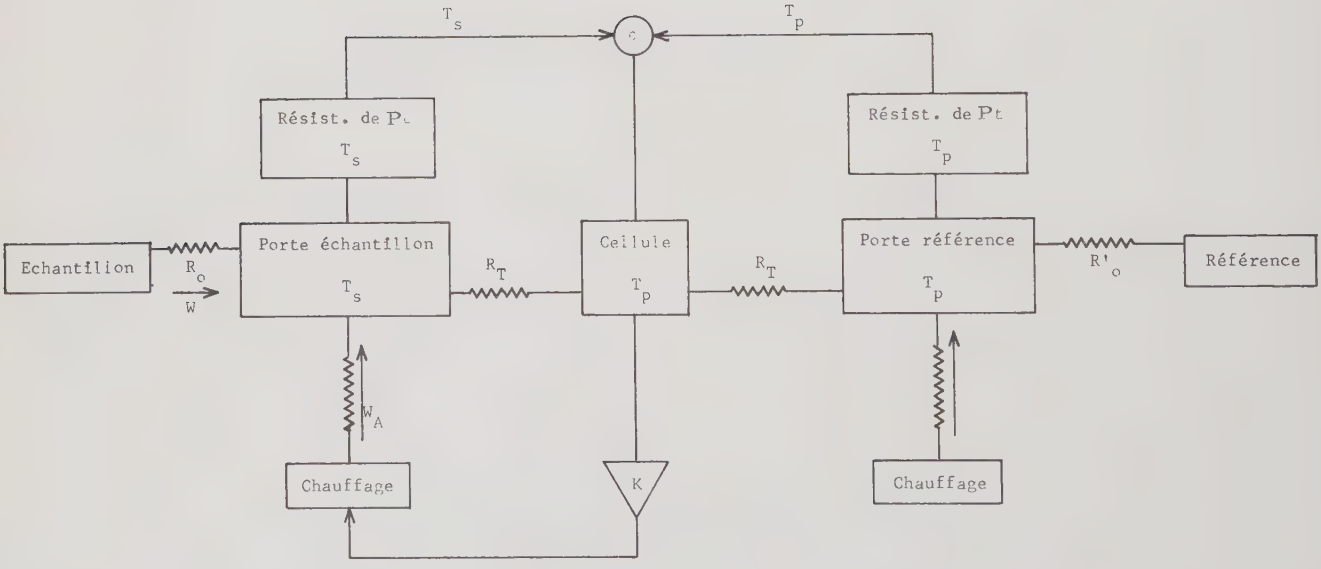
1.2. L'appareil d'AED : DSC 1B de Perkin Elmer

Le schéma général de l'appareil est donné sur la figure I. Nous allons en quelque sorte le disséquer pour voir dans quelle mesure la puissance enregistrée est bien égale à la puissance émise par l'échantillon, c'est-à-dire que nous allons tenter d'estimer l'incertitude que nous introduisons en utilisant l'équation (8).



T_s = température du porte échantillon
T_p = température de l'environnement
W = flux de chaleur échangé entre l'échantillon et l'appareil
R_o = résistance thermique entre l'échantillon et le porte échantillon
R_T = résistance thermique entre le porte échantillon et l'environnement
W_A = flux de chaleur apporté par l'appareil

Figure II



T_s = température du porte échantillon
T_p = température programmée
W_A = flux de chaleur apporté par l'appareil
R_o = résistance thermique entre l'échantillon et le porte échantillon
R_T = résistance thermique entre le porte échantillon et l'environnement
K = coefficient d'amplification.

Figure III

1.2.1. Incidence sur la température du porte échantillon d'un accroissement du flux de chaleur produit par l'échantillon

La température du porte échantillon T_s est fonction à la fois de T_p la température de l'enceinte, et de W le flux de chaleur qui s'écoule entre le porte échantillon et son environnement.

Lorsque le flux de chaleur émis par l'échantillon subit un accroissement ΔW il provoque un accroissement correspondant ΔT_s de la température du porte échantillon.

Nous avons représenté figure II le schéma des composantes thermiques. R_o* est la résistance thermique entre le porte échantillon et l'échantillon, R_T la résistance thermique entre le porte échantillon et l'appareil. Nous avons appelé R la composition de R_o et de R_T.

Dans ces conditions, la réponse ΔT_s de la température T_s à un accroissement ΔW de W qui aurait la forme d'une fonction échelon est bien connue (18).

$$\Delta T_s = \Delta W\, R(1 - \exp(-t/R\, C_s))$$

C'est le type de réponse qu'on obtient si on se contente de mesurer T_s comme dans l'ATD. Dans ce cas le signal est modifié par un effet de filtre. On remarque aussi qu'il existe un facteur de calibration, fonction de T_s**, entre W et T_s ; ce facteur de calibration peut donc varier de façon importante si W n'est pas contrôlé. C'est pour pallier cet inconvénient que dans le système DSC 1 B après avoir mesuré la température T_s on la compare à la température programmée T_p. La différence entre les deux, une fois amplifiée, sert à contrôler le flux de chaleur W_A envoyé par l'appareil sur le porte échantillon.

---

*R_o est généralement grand dans un appareil réel. C'est une entité en partie sous contrôle de l'expérimentateur puisqu'elle assure le contact thermique entre l'échantillon lui-même et son support.

**Si R et C_s ont été tenues pour constantes au paragraphe précédent, il n'en est évidemment plus de même dans cette discussion sur la validité des approximations qui permettent d'aboutir à l'équation (8).

1.2.2. Conséquence du contrôle de W par l'amplification de la différence $T_p - T_s$

Désormais, le système de contrôle de la température peut être schématisé ainsi qu'on l'a fait figure III.

T_s dépend donc encore de W mais elle est aussi contrôlée par la différence $T_p - T_s$ par l'intermédiaire de W_A. L'introduction de K, gain d'amplification fait apparaître immédiatement trois avantages quand K est grand :

1) Une forte modification de l'énergie de l'échantillon provoque un faible accroissement de la température T_s donc du facteur de calibration défini précédemment (18).

Cela justifie le choix de T_p comme abscisse sur l'enregistreur. En effet la température de l'échantillon T_s est proche de T_p en première approximation.

2) Le flux de chaleur W_A émis par l'appareil tend à compenser exactement le flux de chaleur W provoqué par l'échantillon (18). Ainsi, on atteint l'objectif qu'on s'est fixé en énonçant le principe de l'appareil : la grandeur mesurée est en effet W_A.

3) Le système possède une faible constante de temps, ce qui permet une programmation rapide.

Il faut bien remarquer que la présence de ce circuit de contrôle de la température, qui soumet le porte échantillon au flux de chaleur W_A, constitue l'originalité du système DSC.

1.2.3. Nécessité d'un montage différentiel

Il reste encore un paramètre important dont l'influence doit être supprimée : c'est la composante de W_A à travers R_T ; elle représente les fuites dues à la géométrie du montage. On parvient à l'éliminer en opérant sur deux porte échantillons à la même température et en mesurant la différence entre les deux flux de chaleur transmis aux porte échantillons par les circuits de contrôle décrits au paragraphe précédent.

Remarque : influence de la résistance de l'échantillon

Cette résistance provoque un gradient thermique à l'intérieur de l'échantillon. Dans la pratique, nous négligerons ce phénomène du fait des très faibles dimensions des échantillons introduits dans l'appareil.

1.2.4. Conclusion

Cet examen rapide du fonctionnement de l'appareil DSCIB de Perkin Elmer nous a permis de préciser dans quelle mesure est atteint le but envisagé par le constructeur de l'appareil.

Le nombre des approximations nécessaires pour parvenir à l'équation (8) permet de se faire une idée de l'incertitude concédée sur une mesure : on ne s'étonnera pas alors de voir que cette incertitude est de l'ordre de 5 % dans la pratique.

2 - UTILISATION POUR UNE ETUDE CINETIQUE

2.1. Détermination de la température de transition

De toutes les caractéristiques mises en évidence par l'étude de l'analyse enthalpique différentielle DSC 1B, nous retiendrons en particulier que c'est un filtre expérimental : cela signifie que la position du pic observé est fonction de la vitesse de programmation $v = \frac{dT_p}{dt}$. Ainsi, T_o, température apparente de la réaction, déterminé habituellement par l'amorce de ce pic est lui aussi fonction de v.

Nous avons tracé sur la figure IV le graphe de T_o, température de transition observée, en fonction de v.

2.2. Relation entre une étude cinétique et l'enregistrement obtenus par A.E.D.

L'état d'un système est caractérisé en thermodynamique dans un espace défini sur une base de paramètres extensifs x_i : à chacun correspond une variable intensive conjuguée $y_i = \frac{\partial U}{\partial x_i}$. Un état d'équilibre thermodynamique peut donc toujours être défini dans un espace dont la base est composés à la fois de paramètres extensifs et intensifs pourvu qu'elle soit complète. L'expérimentateur quant à lui, doit y ajouter une dimension supplémentaire : le temps. Toute modification d'une coordonnée du vecteur représentatif de l'état du système est de la forme

$$(\partial x_i)_{y_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial t}\right)_{y_j} dt + \left(\frac{\partial x_i}{\partial y_i}\right)_{t, y_{j\neq i}} dy_i$$

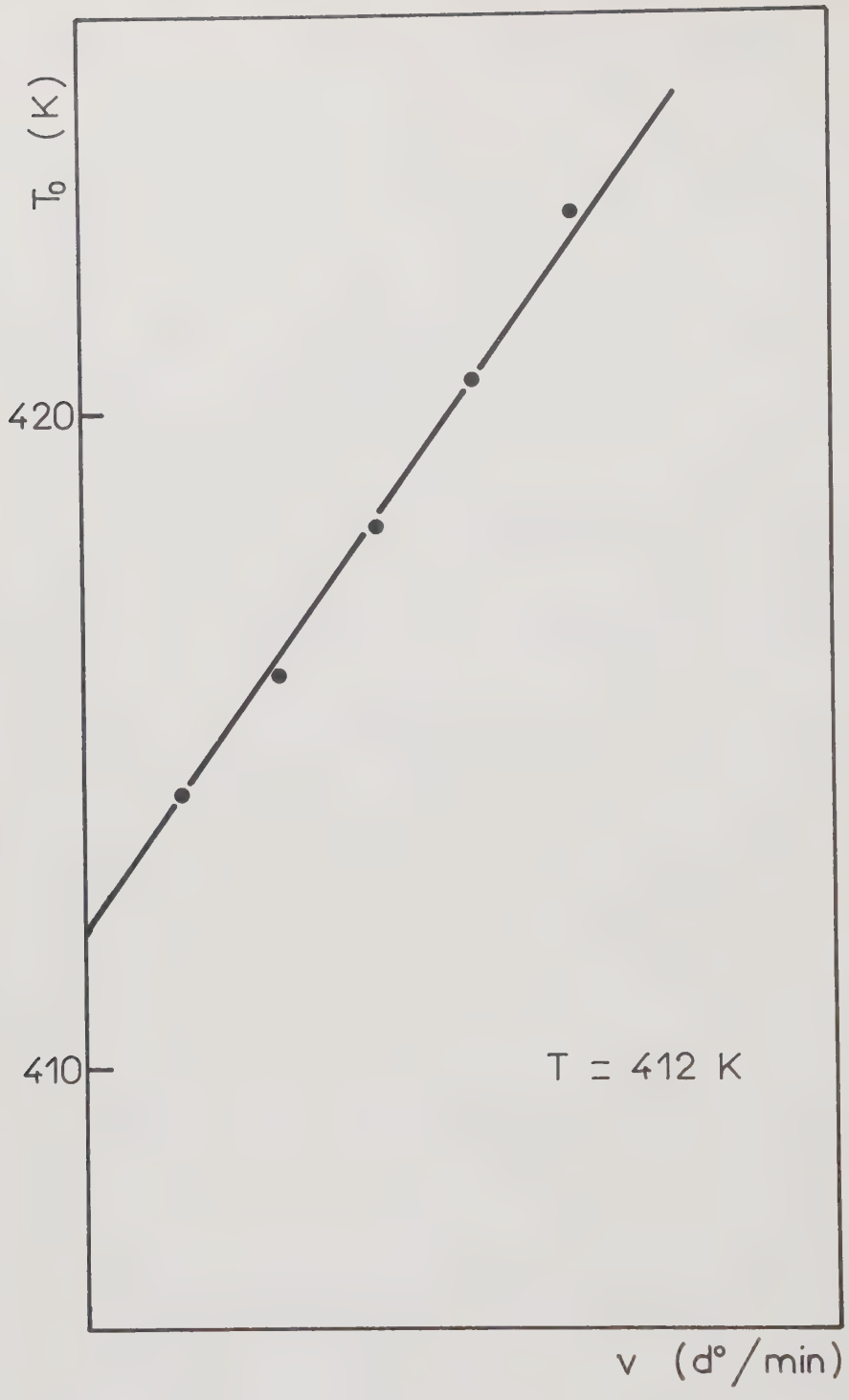


Figure IV : T_o, température apparente de la transition en fonction de v, vitesse de montée en température.

Cette extension de l'espace considéré se fait sans difficulté lors des études des états d'équilibre pour lesquels

$$t : \left(\frac{\partial x_i}{\partial t}\right)_{y_i} = 0$$

Il n'en va pas de même lorsque sur le domaine considéré le système présente une transition : alors sur un axe y_i, il y a un intervalle $|y_1, y_2|$ tel que

$$|t_1, t_2| : \quad t \quad |t_1, t_2| \quad \left(\frac{\partial x_i}{\partial t}\right)_{y_i} = f(t)$$

Les manipulations d'analyse enthalpique différentielle constituent un exemple de ce type d'expérimentation.

L'équation (8) permet de déterminer à partir des données expérimentales les valeurs de $\frac{dh}{dt}$.

Or, comme nous venons de le voir

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_T dt + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_t dT$$

Soit

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_t \frac{dT}{dt}$$

Posons alors

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_t = \phi(t, T) \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_T \text{ et } \frac{dT}{dt} = v$$

Nous considérons que v est indépendant de T et de t. C'est en fait ce qui est réalisé dans l'expérience.

Alors

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_T |1 + \phi(t, T) \cdot v| \qquad (9)$$

Une expérience d'A.E.D. permet de tracer $\frac{dh}{dt}$ en fonction de v dans un espace à trois dimensions $(\frac{dh}{dt}, t, T)$: on obtient une surface $\frac{dh}{dt} = f(t, T)$ dont l'intersection avec le plan T_i = Cte est en fait la courbe cinétique isotherme qu'on peut réaliser à la température T_i (figure V).

2.3. Enregistrement direct d'une cinétique isotherme sur la DSC/B

On considérant l'égalité (9), on constate qu'on peut tracer des cinétiques isothermes pourvu qu'on réalise la condition v = 0.

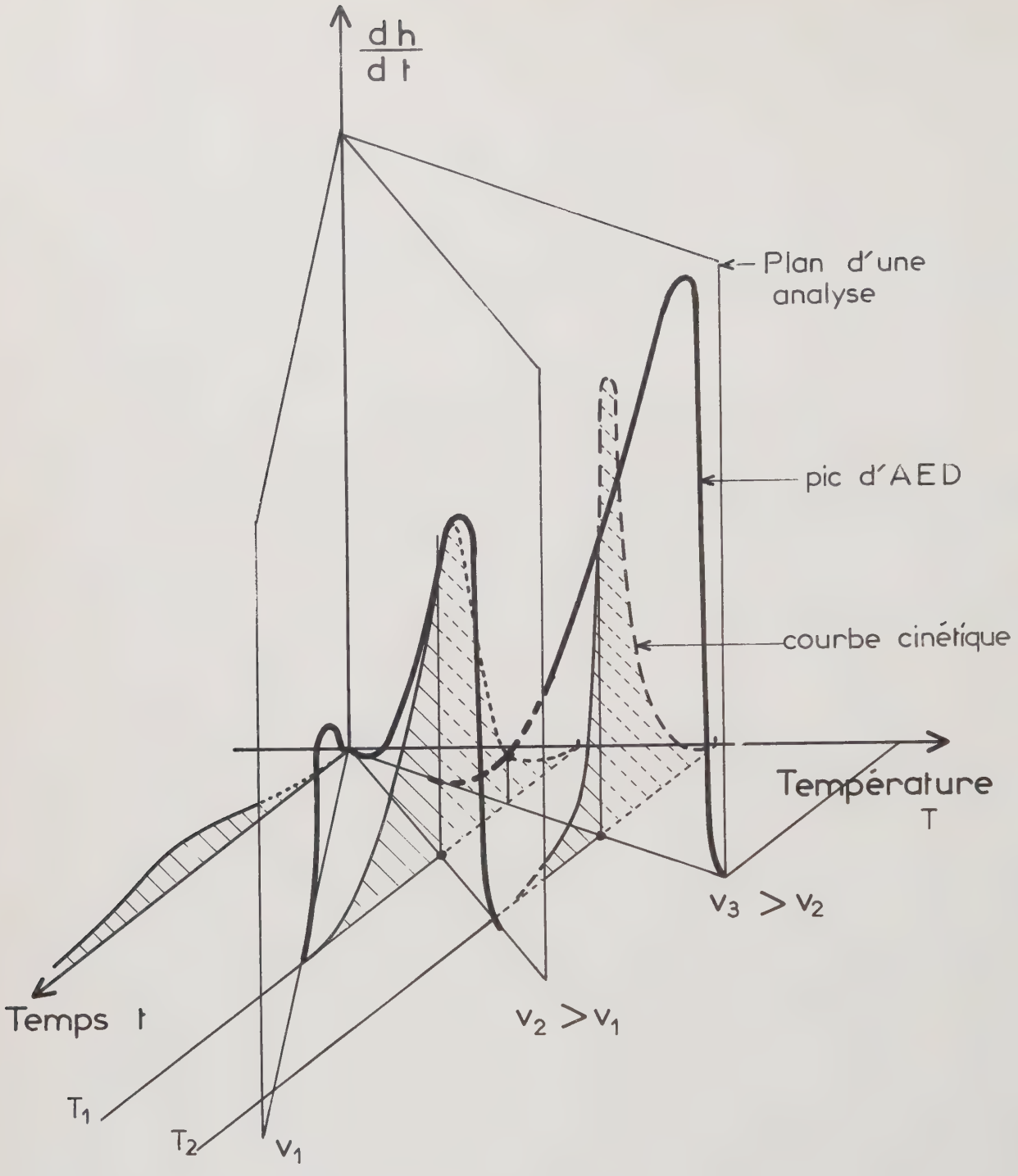


Figure V : Représentation dans un espace à 3 dimensions ($\frac{dh}{dt}$ t . T) des courbes obtenues par A.E.D.

C'est ainsi que certains auteurs (19) ont procédé de la façon suivante : une fois atteinte la température choisie pour l'isotherme, ils enregistrent la variation d'enthalpie en fonction du temps en se contentant d'arrêter la programmation (v = 0).

Cette méthode permet de tracer directement les courbes cinétiques en continu. Elle présente cependant quelques défauts : d'une part, si le temps d'induction de la réaction n'est pas supérieur à la durée nécessaire au retour de l'appareil vers l'état stationnaire, le début de l'enregistrement est perturbé au point d'être indéchiffrable.

D'autre part, l'appareil se comporte comme un filtre passe bas ; un enregistrement continu risque donc de laisser échapper un phénomène trop fin au cours de la cinétique.

Enfin, si la réaction est lente, le flux de chaleur qu'elle provoque, réparti ainsi que nous l'avons indiqué entre radiation convection et diffusion est trop faible pour être enregistré.

2.4. Mode opératoire

Quant à nous, pour éviter ces écueils, nous avons décidé d'opérer en deux temps de la façon suivante :

1) On règle l'appareil de telle sorte qu'il y règne une température telle que l'échantillon y soit en équilibre dans l'état pris comme état initial. On introduit alors l'échantillon et on attend assez longtemps pour être certain qu'il est porté à la température désignée ; de ce fait, il se trouve dans l'état initial choisi.

C'est alors qu'on fait croître la température le plus rapidement possible jusqu'à atteindre la température de l'isotherme : elle est telle qu'étant donné la vitesse de programmation, le pic caractérisant la transition n'a pas encore été amorcé.

Mais on sait en revanche en se reportant à la droite tracée, figure IV, qu'à cette température, il y a évolution vers un nouvel état d'équilibre.

On maintient cette température, dans la limite de précision permise par la régulation de l'appareil durant une période t mesurée au chronomètre.

2) On recommence à faire croître la température et cette fois on enregistre le signal différentiel donné par l'appareil, c'est-à-dire que désormais, on accomplit la manipulation classique qui consiste à mesurer une enthalpie.

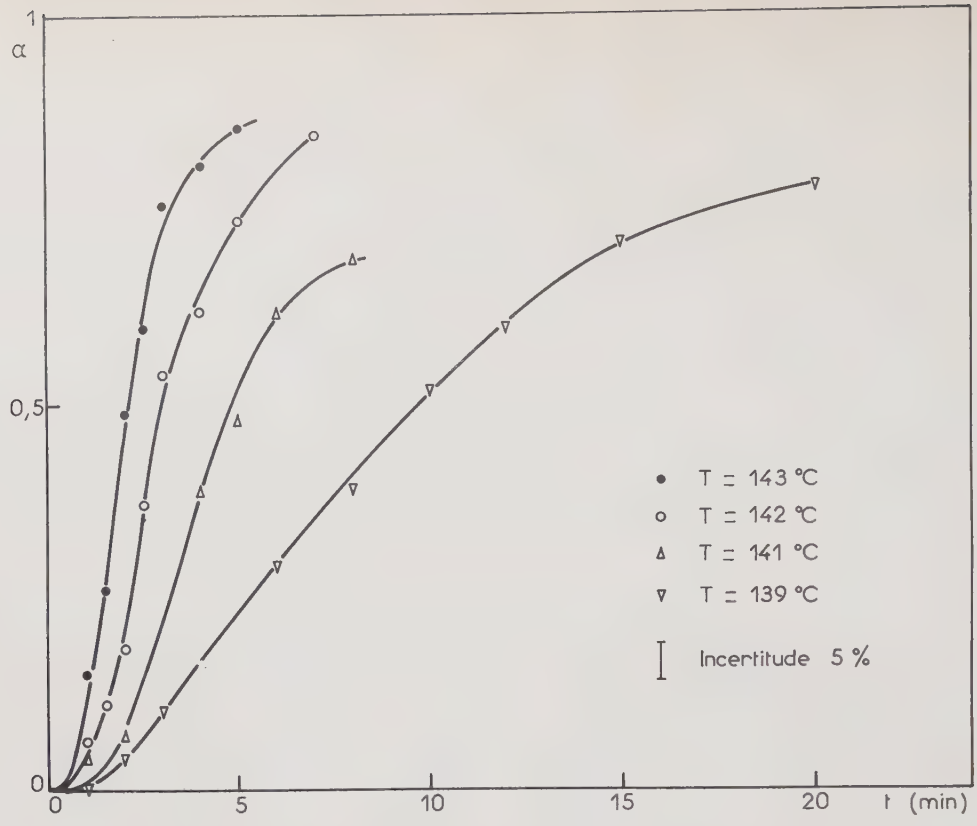


Figure VI : Courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium.

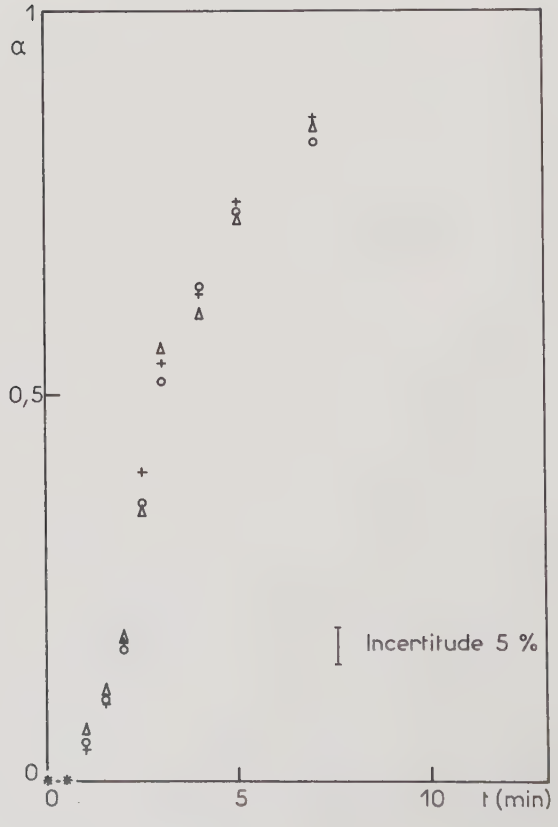


Figure VI bis : Etude de la reproductibilité des courbes cinétiques tracées à partir des pics d'A.E.D., effectuée sur 3 cinétiques à 415° K.

2.5. Exploitation

On appelle ΔH_o l'enthalpie totale de la transition étudiée. Durant la période au cours de laquelle l'échantillon est resté à la température choisie comme température isotherme, la transition a progressé. Elle a donc dissipé une enthalpie ΔH_t qu'on ne peut évaluer directement : nous avons mesuré par le procédé qu'on vient de décrire la différence $D_t = \Delta H_o - \Delta H_t$. On peut donc de la sorte suivre α coefficient d'avancement de la réaction à l'instant t.

$$\alpha = \frac{\Delta H_o - D_t}{\Delta H_o}$$

2.6. Critique

La méthode que nous venons de décrire permet d'obtenir des cinétiques isothermes point par point. Elle élimine évidemment les effets de filtre qui se manifestent au cours d'un enregistrement direct tel que nous l'avons décrit. Si la réaction est trop lente, cette méthode reste le seul moyen pour parvenir à tracer les courbes cinétiques isothermes.

Cependant, l'indétermination sur l'instant t = 0, qui pèse sur toute cinétique, reste entière. Elle ne peut être levée qu'a posteriori lorsqu'on constate que l'intervalle de temps pendant lequel la transition a pu se poursuivre sans être contrôlée est négligeable durant la durée qui s'écoule entre deux mesures.

2.7. Résultats obtenus

Les courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium sont portées sur la figure VI. La figure VI bis rend compte de l'étude de la reproductibilité effectuée sur trois cinétiques à 415° K.

ETUDE PAR RADIOCRISTALLOGRAPHIE

1. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1.1. Principe de la mesure

Pour suivre la cinétique de la transformation, nous avons ensuite utilisé un appareil de radiocristallographie, technique qui permet de déterminer aisément la fraction de produit transformé.

Considérons en effet une raie de diffraction caractéristique d'une phase i dans un mélange. I_i son intensité est proportionnelle à C_i sa concentration en volume et à I_o l'intensité du faisceau incident suivant la loi (20).

$$I_i = C_i \; q_i \; k(\theta_i) \; I_o$$

q_i est un facteur dépendant de la nature de la phase et de la raie choisie, $k(\theta_i)$ est le facteur d'absorption qui dépend de la géométrie du montage, de l'angle de Bragg θ_i, de la forme de l'échantillon et de son coefficient d'absorption.

Dans le cas d'une transformation allotropique où q_i et $k(\theta_i)$ ne varient pas, suivre, ainsi que nous l'avons fait, l'intensité d'une ou plusieurs raies en fonction du temps, équivaut à suivre α le degré d'avancement de la réaction.

Si on se fixe sur une raie caractéristique de la phase stable à haute température, on écrira :

$$\alpha = \frac{I_i}{q_i \; k(\theta_i) \; I_o} = C_i$$

Si on se fixe sur une raie caractéristique de la phase stable à basse température :

$$\alpha = \frac{q_i \; k(\theta_i) \; I_o - I_i}{q_i \; k(\theta_i) I_o} = 1 - C_i$$

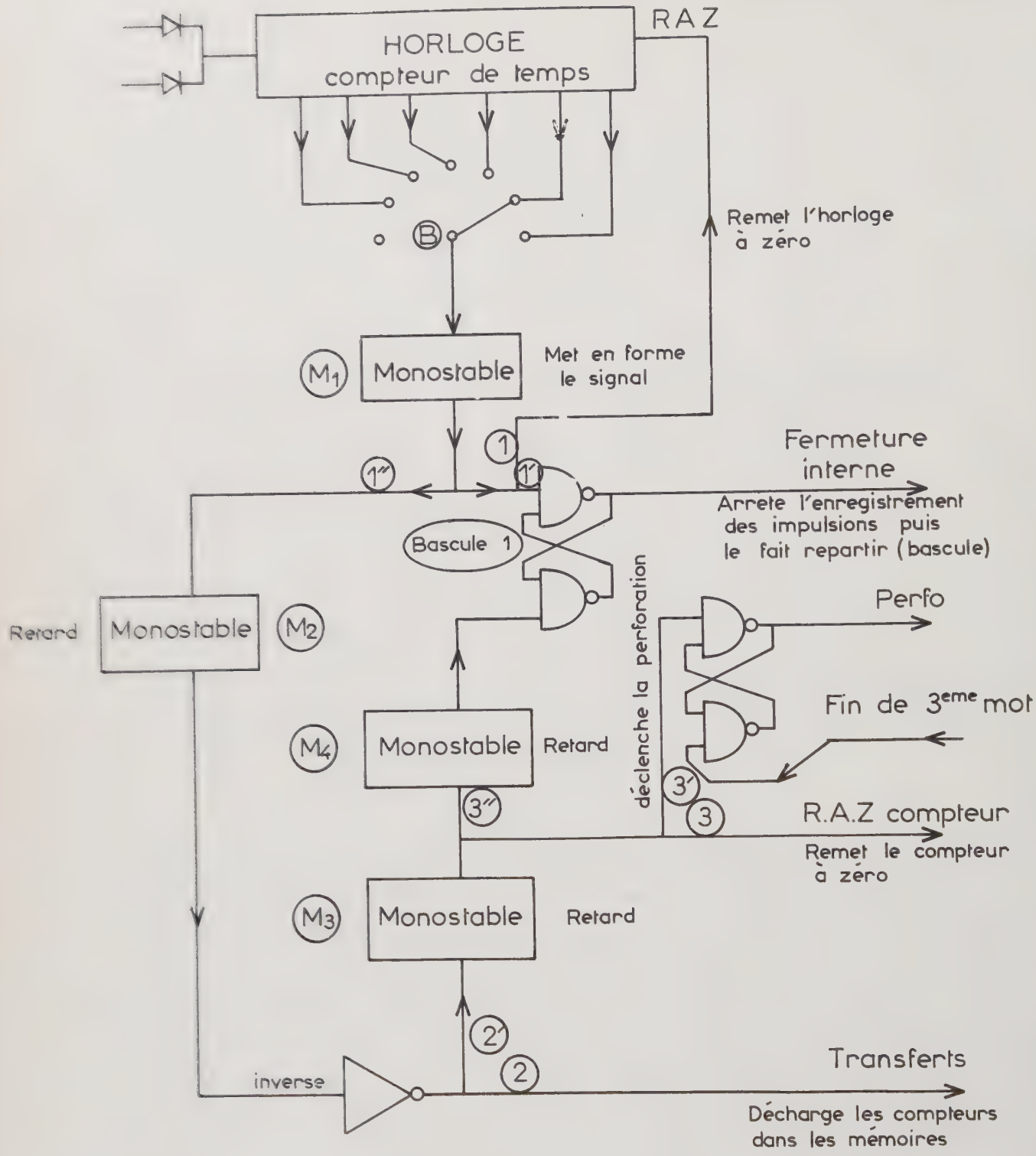


Figure VII : Circuit de commande du dispositif de comptage

Pour connaître $q_i\ k(\theta_i)\ I_o$, il suffit de réaliser $C_i = 1$ pour la phase considérée : c'est ce qu'on fait en mesurant l'intensité de la raie dans un domaine de température où seule la phase examinée peut exister. Nous avons ainsi vérifié sur une centaine de clichés que cette grandeur reste constante à 1 % près.

1.2. Dispositif expérimental

On veut enregistrer les intensités de la raie choisie le plus rapidement possible : d'une part, afin de pouvoir déterminer avec précision l'instant de la mesure, d'autre part pour placer un nombre suffisant de points sur une courbe cinétique. Cependant, il ne faut pas sacrifier la précision à la vitesse. Pour respecter ces impératifs, nous avons fait un montage original sur un diffractomètre Philips équipé d'un bras goniométrique capable d'osciller entre deux butées bornant le domaine d'angle choisi. Ce diffractomètre enregistre l'intensité des raies à l'aide d'un compteur proportionnel dont nous avons relevé les mesures par un dispositif de comptage rapide perforant une bande qui est utilisée ensuite comme donnée d'un programme.

1.2.1. Dispositif de comptage

C'est un appareil qui perfore une bande de manière qu'elle puisse être dépouillée par un ordinateur PDP8. Il a été conçu et réalisé au C.R.P.P. par FÜG et PIAUD (21). Voici quel est, sans entrer dans les détails, le principe de son fonctionnement :

Une horloge (figure VII) permet de contrôler la période durant laquelle on compte le nombre d'impulsions reçues du détecteur de rayons X qui équipe le diffractomètre. Cela s'opère de la façon suivante : chaque fois que la période sélectionnée à l'aide du bouton (B) s'est écoulée, l'horloge envoie un signal sur le monostable (M1) où il est mis en forme. Ce signal est ensuite réparti dans trois directions.

1 - il remet le compteur du temps à zéro

1'- il arrête l'enregistrement des impulsions

1"- il est expédié sur le monostable (M2) pour être retardé, après quoi, il est encore scindé en deux :

2 - il décharge les compteurs d'impulsion dans les mémoires

2'- il est retardé par le monostable (M3) avant d'être utilisé à trois usages :

3 - il remet à zéro les compteurs d'impulsion

3'- il déclenche la perforation de la bande

3"- il subit un dernier retard en passant par le monostable (M4) avant de faire redémarrer la comptabilisation des impulsions.

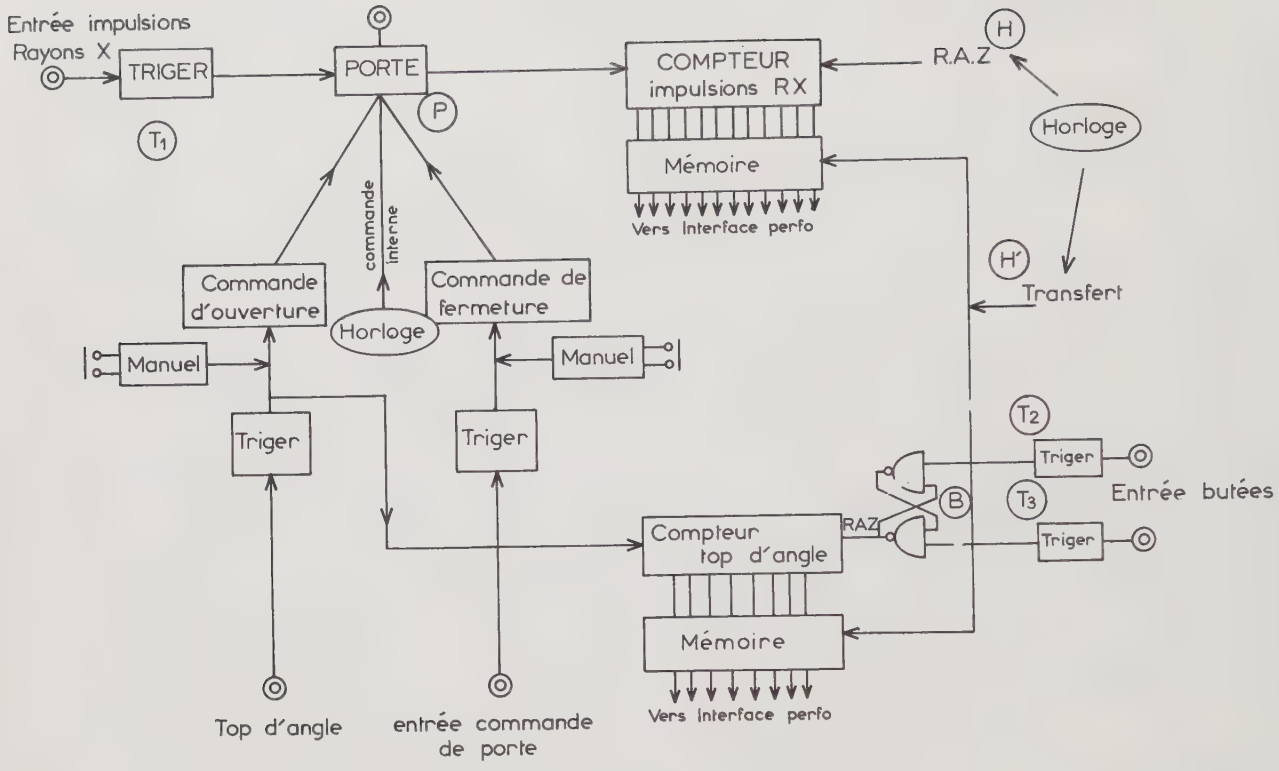


Figure VIII : Dispositif de comptage.

Chacune de ces trois étapes dure environ 150 nanosecondes et ainsi le relevé d'une valeur est effectué en 600 nanosecondes.

L'enregistrement des impulsions se fait alors grâce au compteur schématisé figure VIII.

Les impulsions du compteur proportionnel, monté en série sur le diffractomètre Philips, sont mises en forme par le Triger T1. Elles ne peuvent être comptabilisées que dans la mesure où la porte P est ouverte. Cette porte est commandée par l'horloge ainsi qu'on vient de le voir, mais aussi par un dispositif permettant de repérer l'angle d'observation ainsi qu'il y parait sur le schéma. Dans le cas où le bras du goniomètre oscille entre deux butées, chaque fois qu'il parvient sur l'une d'elles, le compteur d'angle est remis à zéro (Triger T2 et T3 et bascule B). L'horloge, quant à elle, détermine ainsi qu'on l'a déjà expliqué, le moment où les compteurs sont déchargés et remis à zéro ((H) et (H')).

La bande obtenue est ensuite utilisée comme donnée par un programme placé sur l'ordinateur.

1.2.2. Mesures effectuées

On enregistre les raies de diffraction point par point en relevant le nombre d'impulsions reçues pendant des intervalles de temps Δt égaux (Δt = 2.4 sec. dans ce travail). Plutôt que de mesurer l'aire du pic de diffraction, nous avons trouvé préférable d'utiliser comme grandeur proportionnelle à l'intensité la moyenne des cinq valeurs les plus élevées : d'une part, en effet, l'incertitude est la plus importante sur les ailes de la raie, et d'autre part, la raie ne change pas de forme et garde la même largeur à mi hauteur tout au long de l'expérience (20). Le fond continu de chaque raie est obtenu en faisant passer une droite par les moyennes des cinq premiers et des cinq derniers points de l'enregistrement.

Nous avons suivi l'évolution d'une raie par balayage d'un angle de deux degrés à la vitesse de deux degrés par minute : on obtient donc un point de la cinétique toutes les minutes.

Le principal avantage du dispositif décrit précédemment est de nous avoir permis d'augmenter considérablement la vitesse de balayage tout en améliorant la précision.

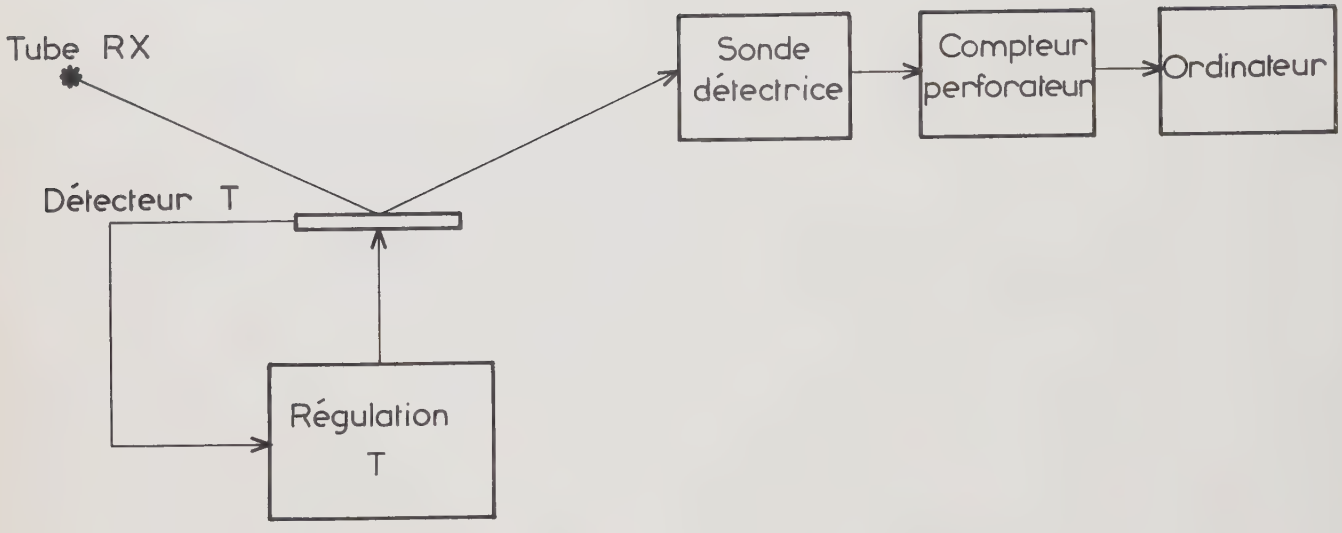


Figure IX : Schéma synoptique du procéde de mesure par radiocristallographie.

1.2.3. Chauffage

Sur l'axe du goniomètre, nous avons fixé une plaque porte échantillon de bonne conductibilité thermique, chauffée par une résistance "thermocoax" soudée sur toute sa surface inférieure.

Après y avoir déposé par sublimation un film de bromure d'ammonium épais de 5.10^{-2} mm, on recouvre la plaquette d'une feuille de beryllium qu'on fixe par des vis de cuivre : la faible épaisseur de l'échantillon et le montage dans lequel il est enserré permettent de négliger l'effet produit par le gradient thermique, inévitable à l'intérieur de l'échantillon.

La régulation, à la fois dérivée et intégrée, réalisée par PIAUD au C.R.P.P. permet d'atteindre la température désirée entre 20°C et 200°C en une minute environ et de s'y maintenir à 10^{-1}°C près durant plusieurs heures.

Un schéma synoptique du montage complet est porté sur la figure IX.

2. ETUDE CINETIQUE

Nous avons étudié la cinétique en suivant la disparition de la raie 110 de la forme basse température (cubique simple). Si I_o est l'intensité de cette raie à l'instant initial, I_t son intensité, α_t le degré d'avancement de la transformation à l'instant t peut s'écrire :

$$\alpha_t = \frac{I_o - I_t}{I_o}$$

c'est-à-dire que $1 - \alpha$ est la fraction molaire de la forme basse température.

Dans la pratique, la mesure de α a été effectuée de la manière suivante : l'intensité I_o ainsi que le fond continu F_o sont des moyennes faites sur de nombreux enregistrements de la raie initiale. Après avoir vérifié en maintes occasions que le fond continu ne varie pas et reste toujours égal à F_o*, on se contente de déterminer $I_t + F_t$ (F_t = fond continu à l'instant t) et on écrit :

$$\alpha_t = \frac{I_o + F_o - I_t + F_t}{I_o}$$

tout en sachant que $F_o = F_t$.

---

* A des fluctuations près qui ne dépassent pas les limites de la précision attendue durant la cinétique.

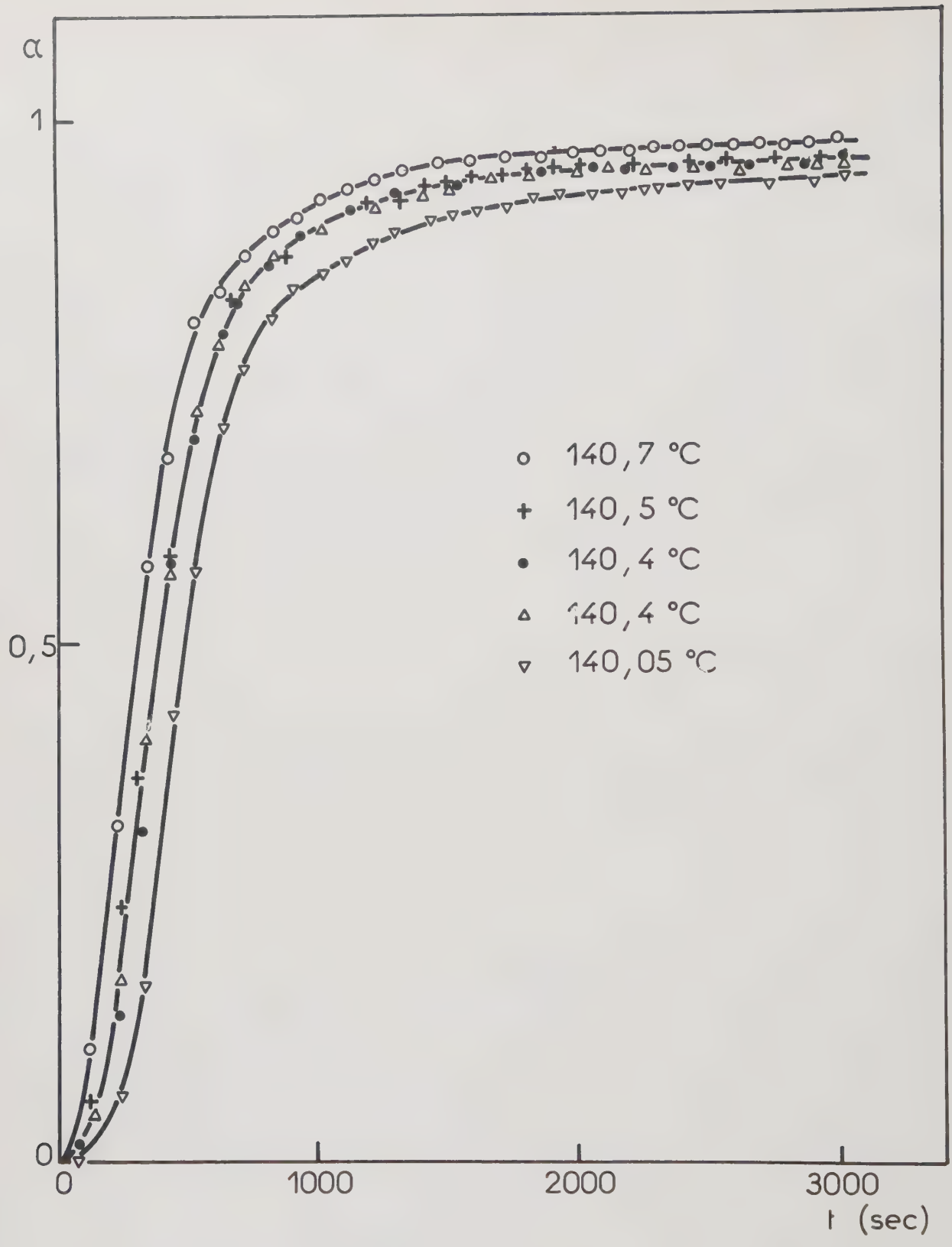


Figure X : Etude de la reproductibilité des courbes cinétiques obtenues par radiocristallographie.

2.1. Incertitude et reproductibilité

Le temps est compté grâce à un chronomètre électronique utilisant la fréquence fournie par l'E.D.F.. L'incertitude sur la mesure du temps est donc de l'ordre de grandeur de celle sur la fréquence de l'E.D.F., c'est-à-dire 2.10^{-3} secondes sur 24 heures.

I_o, F_o et donc F_t sont des moyennes faites sur 100 mesures : leur incertitude est très inférieure à 1 %. La mesure de I_t intervient aussi dans le calcul de l'erreur sur α, son incertitude est liée au nombre d'impulsion correspondant à l'intensité mesurée. Si n est ce nombre d'impulsions, on sait que l'erreur est égale à $\frac{1}{\sqrt{n}}$: dans le cas étudié ici, n varie de 20 000 à 10 000, l'incertitude sur α est donc inférieure à 1 %.

La reproductibilité des courbes cinétiques obtenues a été étudiée sur une série de cinq cinétiques effectuées à 140.7°C, 140.4, 140.4, 140.5 et 140.05° C. Ces cinq courbes sont portées sur la figure X. On remarque que cette reproductibilité permet de distinguer, entre deux cinétiques effectuées, des températures différentes de 0.3° C seulement.

3. RESULTATS OBTENUS

La figure XI représente les courbes isothermes obtenus entre 138° C et 140.4°C. Ces courbes ont une forme sigmoïde.

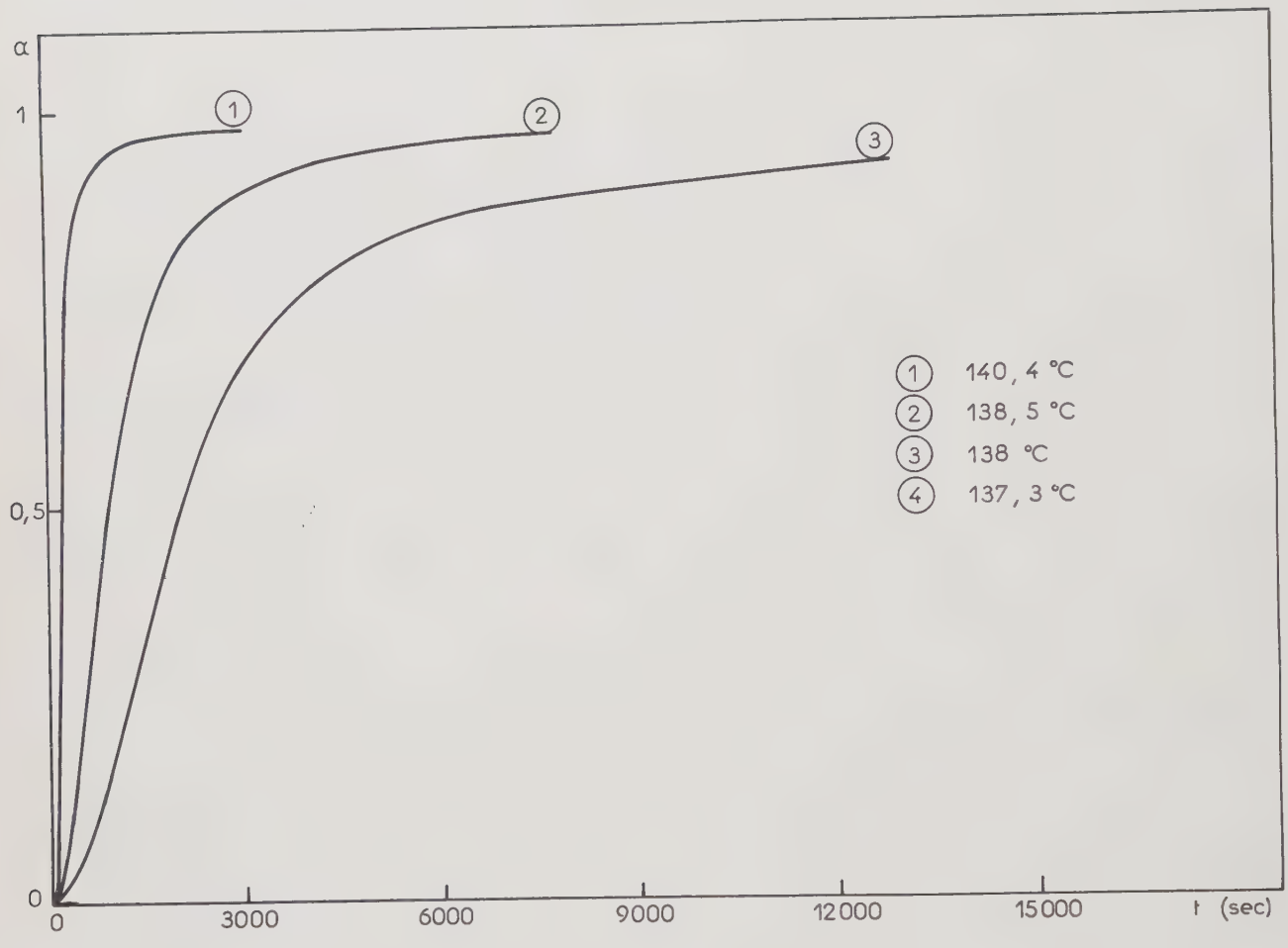


Figure XI : Courbes cinétiques obtenues par radiocristallographie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. WEIGLE et H. SAINIE, Helv. Phys. Act., 9, 515 (1936).

(2) A. HETTICHE, Z. Phys. Chem., 168 A 353 (1934).

(3) S. BAHRS et J. ENGL, Z. Physik, 105, 470 (1933).

(4) A.D. MENZIES et H.R. MILLS, Proc. Roy. Soc., 148, 407 (1935).

(5) SIMON, SIMSON et RUHEMAN, Z. f. Phys. Chem., 129, 339 (1937).

(6) POHLMANN, Z. Phys., 79, 394 (1932).

(7) SMITS, MULLER et KROGER, Z. Phys. Chem. B 38, 177 (1937).

(8) SIMON et BERGMAN, Z. Phys. Chem., B7, 255 (1930).

(9) MERTLELL, LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc., 43, 84 (1921).

(10) A. AVIGHURST, MACK, DRAKE, J. Amer. Chem. Soc., 47, 29 (1925).

(11) SWANSON, FOYAT, NBS Circular. Vol. II, 49 (1953).

(12) B. BESSET, M. SOUSTELLE, Bulletin Société Chimique de France, 5, 1448 (1969).

(13) WULFF, CAMERON, Z. Phys. Chem., B 10, 347 (1930).

(14) WALLACE, Centr. Min., 33 (1910).

(15) SCHEFFER, Proc. Abad. Amsterdam, 18, 446 (1916).

(16) BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad., 52, 89 (1916).

(17) DEVILLE, TROOST, C.R. Acad. Sci., 49, 239 (1959).

(18) O'NEILL, Analytical Chemistry, Vol. 36, n° 7 fév. 1964.

WATSON, O'NEILL, JUSTIN BRENNE - Analytical Chemistry, vol. 36, n° 7 fév. 1964.

(19) SUGI, IIZIMA, KIKUCHI, TANAKA, Journal of non crystalline solid, 5, 358, 1971.

(20) A. GUINIER - Théorie et Techniques de la Radiocristallographie, Dunod 1964.

(21) J.J. PIAUD, G. FÜG, E. SANCHEZ, Brevet déposé.

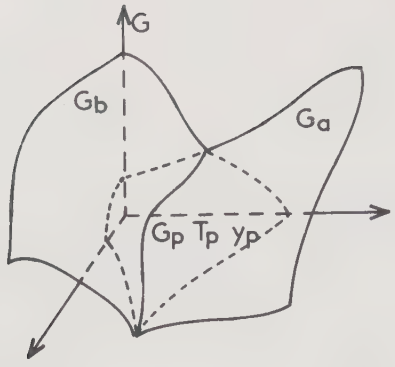
ASPECT THERMODYNAMIQUE DES TRANSITIONS DE PHASE

Dans ce chapitre, nous avons tenté de donner un aperçu succinct des principales classifications utilisant des critères empruntés à la thermodynamique. Puis, nous y avons joint les idées directrices des théories de physique statistique qui sont venues étayer ces classifications.

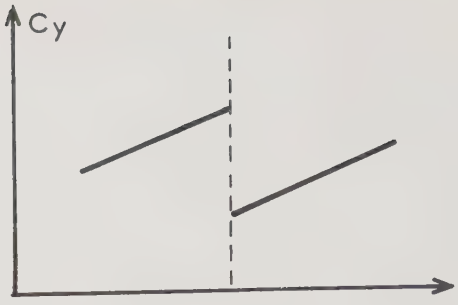
Nous avons alors surtout essayé de montrer comment l'introduction du paramètre d'ordre s'est ébauchée peu à peu.

Ainsi, ce chapitre est composé des paragraphes suivants :

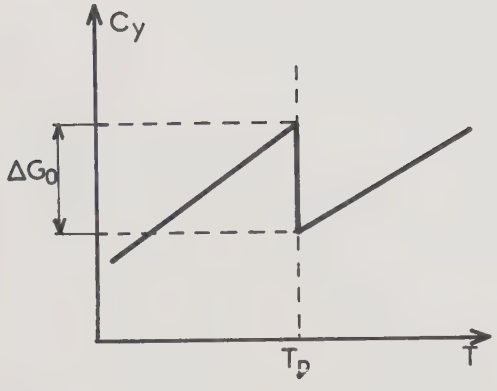
1 - Classification d'EHRENFEST
2 - Classification de Mac CULLOUGH
3 - Classification de MAYER et STRECTER
4 - Introduction du paramètre d'ordre
5 - Théorie de LANDAU



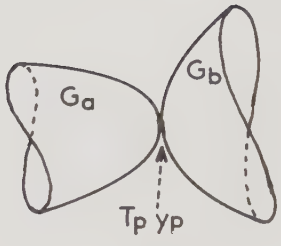
_ a _



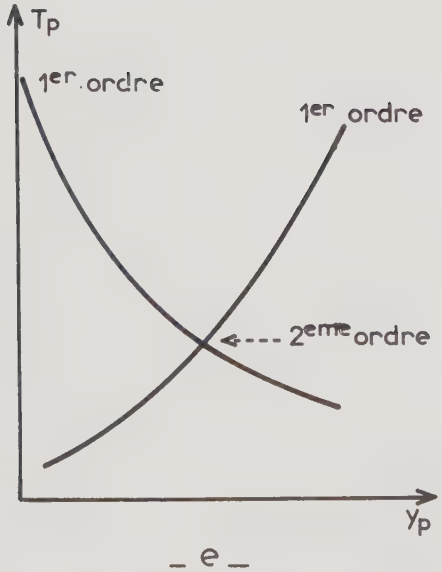
_ b _



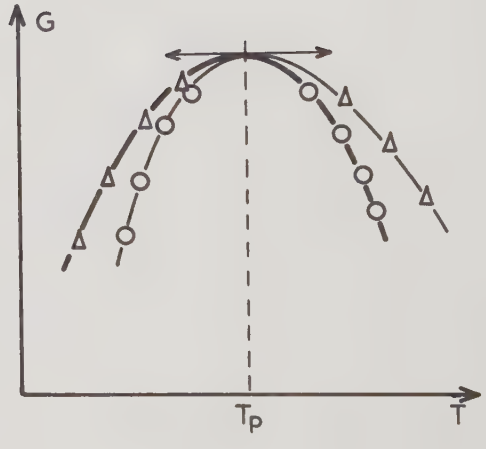
_ c _



_ d _



_ e _



_ f _

Figure XII

1. CLASSIFICATION d'EHRENFEST (1)

1.1. Généralités

On considère un système pouvant exister dans deux états différents a et b. Pour caractériser chacun de ces états, on introduit une fonction qui dépend de tous les paramètres intensifs y_i : le potentiel thermodynamique $G(y_i)$. Si on s'accorde pour attribuer un rôle privilégié à la température T, on écrit

$$dG = - SdT + \sum x_i \, dy_i$$

Dans ces conditions G_a caractérise l'état a et G_b l'état b. L'équilibre entre ces deux états se traduit par l'égalité $G_a = G_b$.

Dans un repère (G, T, y_i), G_a et G_b sont deux surfaces et l'équilibre est réalisé en tout point de la courbe Γ commune à ces deux surfaces (figure XII a).

1.2. Transition du premier ordre

On dit qu'on a affaire à une transition du premier ordre au sens d'EHRENFEST si, tout au long de la ligne d'équilibre Γ, les deux conditions suivantes sont réalisées :

$$G_a (T_\Gamma, y_\Gamma) = G_b (T_\Gamma, y_\Gamma) \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial G_a}{\partial T} (T_\Gamma, y_\Gamma) \neq \frac{\partial G_b}{\partial T} (T_\Gamma, y_\Gamma)$$

C'est-à-dire que pour $T = T_\Gamma$, on observe une discontinuité de tous les paramètres extensifs et de l'entropie en particulier.

$$S_a (T_\Gamma, y_\Gamma) \neq S_b (T_\Gamma, y_\Gamma)$$

La transition du premier ordre s'accompagne donc d'une chaleur latente $L = T(S_a - S_b)$. Quant à la chaleur spécifique du système $C_y = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)$, elle ne peut évidemment plus être évaluée pour $T = T_\Gamma$. (figure XIIb).

1.3. Transition du second ordre

On dit qu'on a affaire à une transition du second ordre au sens d'EHRENFEST si, tout au long de la ligne d'équilibre Γ, les conditions suivantes sont réalisées :

$$G_a(T_\Gamma, y_\Gamma) = G_b(T_\Gamma, y_\Gamma) \text{ et } S_a(T_\Gamma, y_\Gamma) = S_b(T_\Gamma, y_\Gamma) \text{ et } \frac{\partial^2 G_a}{\partial T^2}(T_\Gamma, y_\Gamma) \neq \frac{\partial^2 G_b}{\partial T^2}(T_\Gamma, y_\Gamma)$$

Dans la dernière inégalité ∂T^2 peut être remplacé par le produit de deux différentielles de paramètres intensifs quelconques. La dernière condition se généralise donc à :

$$\frac{\partial^2 G_a}{\partial y_j \, \partial y_i}(T_\Gamma, y_\Gamma) \neq \frac{\partial^2 G_b}{\partial y_j \, \partial y_i}(T_\Gamma, y_\Gamma)$$

Ainsi, la transition du second ordre ne s'accompagne pas de chaleur latente. Quant à la chaleur spécifique du système $C_y = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)$, elle subit évidemment une discontinuité tout au long de la ligne Γ. (figure XII c).

1.4. Remarque sur la notion de transition du second ordre au sens d'EHRENFEST

Le formalisme mathématique auquel EHRENFEST fait appel pour établir sa classification prévoit des cas sans signification physique.

En effet, la définition d'une transition du second ordre par EHRENFEST implique une conséquence géométrique dans l'espace (G, T, y_i) : tout au long de la ligne d'équilibre Γ, représentant une transition du second ordre, les surfaces G_a et G_b ont un plan tangent commun. On en déduit immédiatement |2| l'égalité suivante en appelant x le paramètre extensif conjugué à y

$$(1) \qquad \left(\frac{\Delta C_y}{T_\Gamma}\right)_\Gamma \left(\frac{dT_\Gamma}{dy_\Gamma}\right)^2 - 2\Delta \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\Gamma \left(\frac{dT_\Gamma}{dy_\Gamma}\right) + \Delta \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_\Gamma = 0$$

Les solutions de ce trinôme donnent les directions des tangentes en chaque point de la courbe $T_\Gamma = f(y_\Gamma)$ et indiquent la nature de l'intersection des deux surfaces G_a et G_b. Trois cas peuvent évidemment se présenter d'un point de vue strictement mathématique :

- l'équation (1) possède deux racines imaginaires : les deux surfaces G_a et G_b se touchent par un point de contact isolé (figureXIId). Une telle solution n'a pas d'existence physique.

- l'équation (1) admet deux racines réelles. Cela revient à considérer que la transformation du second ordre est la dégénérescence de deux transitions du premier ordre, (figureXIIe). BRIDGMAN |3| qui fit le premier cette remarque ajouta que le cas est hautement improbable en physique.

- l'équation (1) a deux racines confondues. C'est-à-dire que le discréminent du trinôme est nul

$$\left| \Delta \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\Gamma \right|^2 - \Delta \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_\Gamma \left(\frac{\Delta C_y}{T}\right)_\Gamma = 0$$

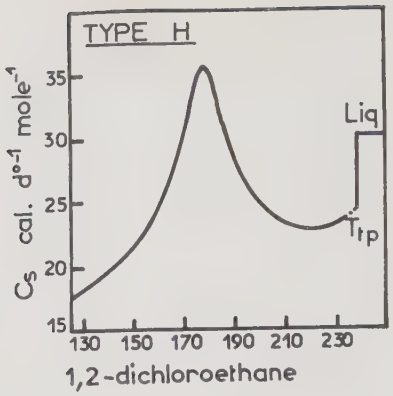
Ce qui revient à écrire :

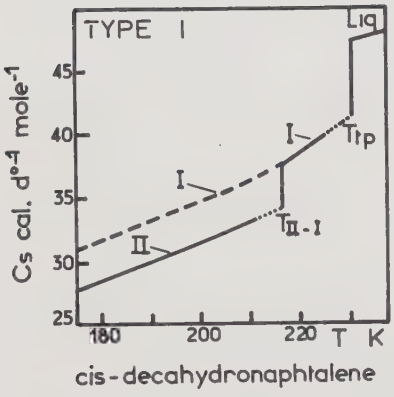
$$\frac{\Delta \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\Gamma}{\left(\frac{\Delta C_y}{T}\right)_\Gamma} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_\Gamma}{\Delta \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\Gamma} \qquad (2)$$

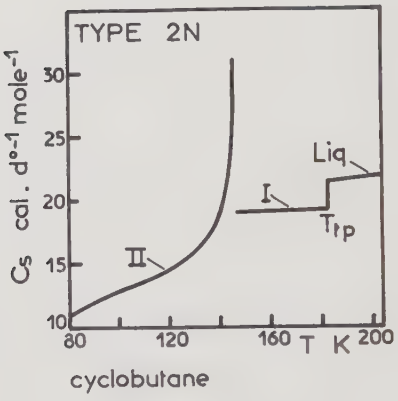
La racine du trinôme $\frac{dT_\Gamma}{dy_\Gamma} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_\Gamma}{\left(\frac{\Delta C_y}{T}\right)_\Gamma}$ peut donc se mettre, d'après l'égalité (2) sous une forme analogue à celle de la formule de CLAPEYRON :

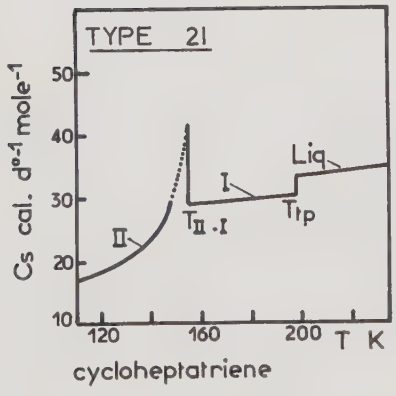
$$\frac{dT_\Gamma}{dy_\Gamma} = \Delta \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_\Gamma \frac{1}{\Delta \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)}$$

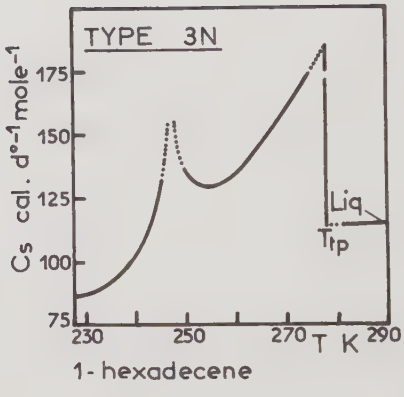
Seule, bien sûr, cette solution est intéressante en physique. Cependant, rien dans la définition d'une transition du second ordre donnée par EHRENFEST ne permet d'éliminer le cas de figure proposé par JUSTI et LAUE (27) (figureXIIf). Ce type d'intersection obéit bien en effet à tous les critères définissant une transition du second ordre au sens d'EHRENFEST. Dans ces conditions, le potentiel thermodynamique d'un état métastable (G_b pour $T < T_\Gamma$) serait inférieur à celui de l'état stable. EHRENFEST a éludé cette difficulté en refusant de considérer a et b comme deux phases distinctes. Ainsi, une transition du second ordre au sens d'EHRENFEST ne peut être désignée sous le vocable : changement de phase.

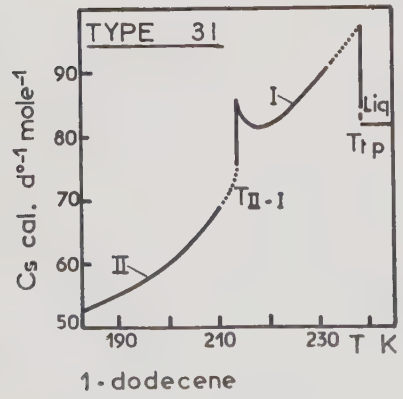












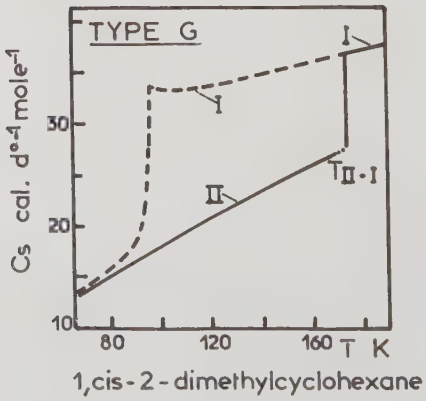


Figure XIII : Chaque type de transition de la classification de Mc CULLOUGH est illustré par un exemple.

1.5. Transition du n^{ième} ordre

Il était logique qu'après avoir ainsi défini les transitions du premier et du second ordre, EHRENFEST et ses successeurs fussent enclins à parler de transitions d'ordre supérieur. LYPE |4| et EPSTEIN |5| tentèrent donc de systématiser l'utilisation du formalisme mathématique.

Après avoir développé la fonction G en série de Taylor au voisinage de la transition, la condition d'équilibre d'écrit :

$$G_a + \frac{1}{1!}\left(\frac{\partial G_a}{\partial y}\,dy + \frac{\partial G_a}{\partial T}\,dT\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 G_a}{\partial y^2}\,dy^2 + 2\,\frac{\partial^2 G_a}{\partial T \partial y}\,dy\,dT + \frac{\partial^2 G_a}{\partial T^2}\,dT^2\right)$$

$$= G_b + \frac{1}{1!}\left(\frac{\partial G_b}{\partial y}\,dy + \frac{\partial G_b}{\partial T}\,dT\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 G_b}{\partial y^2}\,dy^2 + 2\,\frac{\partial^2 G_b}{\partial T \partial y}\,dT\,dy + \frac{\partial^2 G_b}{\partial T^2}\,dT^2\right)$$

On pourrait alors dire qu'on a une transition d'ordre n, si les conditions suivantes sont réalisées :

$$j \leq n-1 \qquad d^j (G_a - G_b) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^n G_a}{\partial T^n}(T_\Gamma, y_\Gamma) \neq \frac{\partial^n G_b}{\partial T^n}(T_\Gamma, y_\Gamma)$$

où l'inégalité pourrait évidemment être remplacée par toutes les combinaisons du type :

$$\frac{\partial^n G_a}{\partial y_j^{\,l}\,\partial y_i^{\,m}}(T_\Gamma, y_\Gamma) \neq \frac{\partial^n G_b}{\partial y_j^{\,l}\,\partial y_i^{\,m}}(T_\Gamma, y_\Gamma) \qquad \text{avec } l + m = n.$$

Mais on n'a jamais pu mettre expérimentalement en évidence de transitions d'ordre supérieur à deux.

2. CLASSIFICATION DE MAC CULLOUGH |7|

Pour contourner les obstacles auxquels se heurtait EHRENFEST en utilisant le formalisme mathématique, il pouvait paraître de bon sens de suivre un cheminement inverse : à partir de données expérimentales afin d'établir une classification empirique des transitions. C'est ce que fit Mc CULLOUGH : en observant le comportement de 100 composés, il a distingué phénoménologiquement les 7 types de transformation suivants (figureXIII) :

2.1. Transition de type 1 :

C'est une transition isothermique. On ne peut pas la prévoir immédiatement au-dessus ou au-dessous du point de transition. Les deux phases cristallines sont thermodynamiquement distinctes.

2.2.2. Transition de type 2I :

Alors que la transition de type 1 est celle qu'on rencontre au cours de la fusion d'une substance pure, la transition de type 2I peut être aussi observée lors de la fusion d'une substance impure. Elle est caractérisée par la variation thermique de la capacité calorifique au-dessous de la température de transition.

2.3. Transition de type 3I :

Elle ne diffère du type 2I que par le fait suivant : la variation thermique de la capacité calorifique du système montre qu'un certain processus de transformation persiste au-dessus du point de transition en plus de celui qui a débuté au-dessous de ce point.

2.4. Transition de type 2N :

Le type 2N est désigné ainsi à cause de sa ressemblance avec le type 2I. Cependant, il en diffère fondamentalement du fait qu'une transition de type 2N n'est pas isothermique et ne présente donc pas d'accroissement d'enthalpie isothermique.

2.5. Transition de type 3N :

Les types 3N et 3I sont reliés de la même manière que les types 2N et 2I : le type 3N n'est pas isothermique.

2.6. Transition de type H :

Elle ne se manifeste que par un maximum dans la courbe de capacité calorifique.

2.7. Transition de type G :

Les transitions de type G rappellent celles du verre : elles apparaissent dans quelques liquides organiques en surfusion.

3. CLASSIFICATION DE MAYER et STRECTER 6

Dans la même ligne de pensée que Mc CULLOUGH, mais en rejetant moins délibérément le canevas d'EHRENFEST, MAYER et STRECTER ont proposé la classification suivante (figure XIV).

3.1. Transformation du premier ordre strictement brusque

On n'en soupçonne pas l'existence même en se plaçant à proximité. A la température T_Γ l'entropie S subit une discontinuité et la chaleur spécifique C_y ne peut plus être évaluée.

3.2. Transformation du premier ordre annoncée

La transition est annoncée par une variation exceptionnelle* de l'entropie S au-dessous de la température T_Γ.

3.3. Transformation du premier ordre limite

Dans ce cas, la courbe $S = f(T)$ est composée de deux parties : l'une concave vers le haut lorsque $T < T_\Gamma$, l'autre concave vers le bas lorsque $T > T_\Gamma$. Elles se raccordent lorsque $T = T_\Gamma$ en un point d'inflexion où la tangente est verticale. L'entropie S ne présente plus de discontinuité ; il n'y a donc pas de chaleur latente mais C_y augmente indéfiniment lorsqu'on approche de T_Γ par valeurs supérieures ou inférieures : c'est en ce sens qu'on peut dire que la transition est du premier ordre.

3.4. Transition du second ordre de type λ :

La courbe $S = f(T)$ est continuellement croissante, mais aux basses températures, sa concavité est tournée vers le haut et la pente de sa tangente croît

* Nous précisons ce qu'on entend par ce terme à la fin de ce paragraphe.

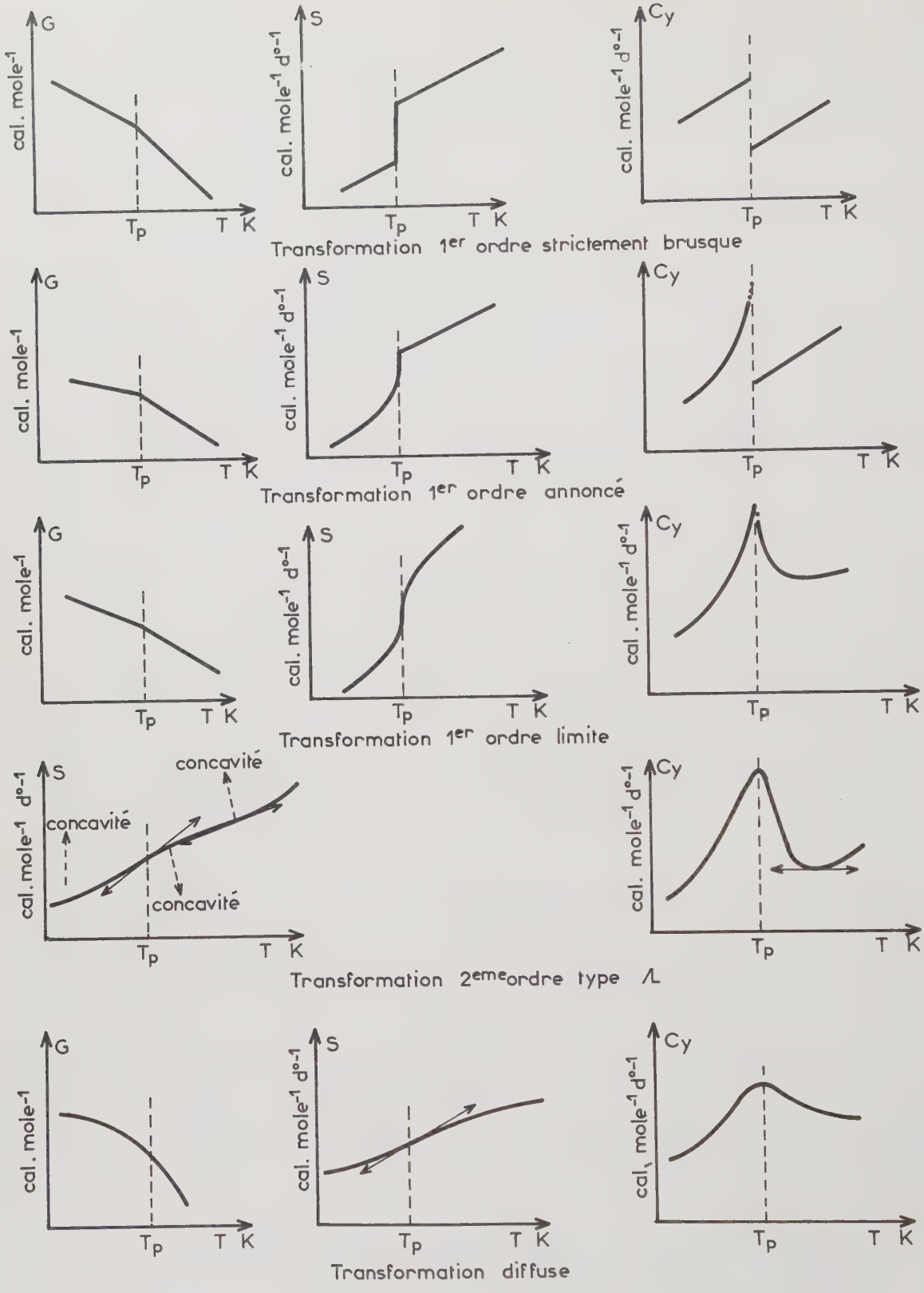


Figure XIV : Classification de MAYER et STRECTER.

avec T. A la température T_Γ la pente de cette tangente atteint son maximum et brusquement prend une valeur plus faible. Pour $T > T_\Gamma$ la courbe $S = f(T)$ est d'abord concave vers le bas puis devient concave vers le haut.

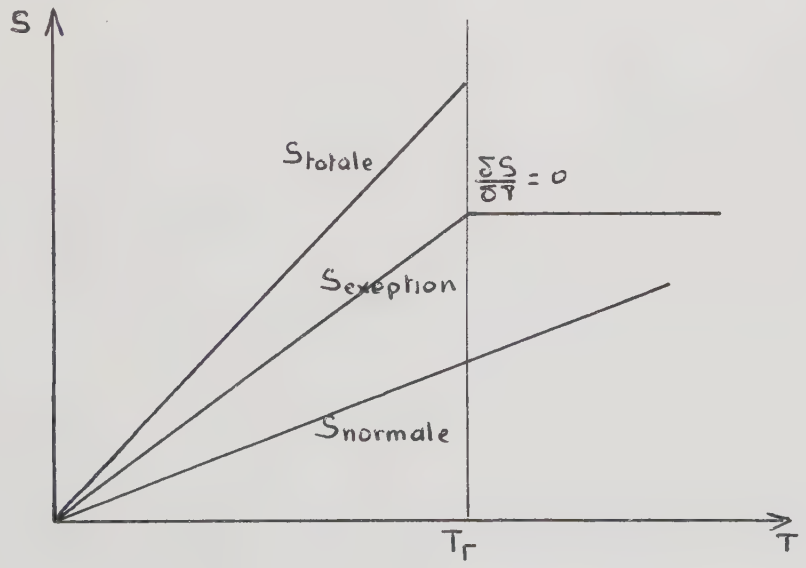
3.5. Transition diffuse

L'entropie reste continue au cours de la transition, mais la tangente d'inflexion est inclinée alors qu'elle est verticale dans le cas d'une transition du premier ordre limite. Il n'y a donc pas de chaleur latente et à T_Γ la chaleur spécifique passe par un maximum : ce n'est pas une transformation du second ordre car C_y ne présente pas de discontinuité.

3.6. L'entropie exceptionnelle et le concept de chaleur de transition dans le cas d'une transition du second ordre :

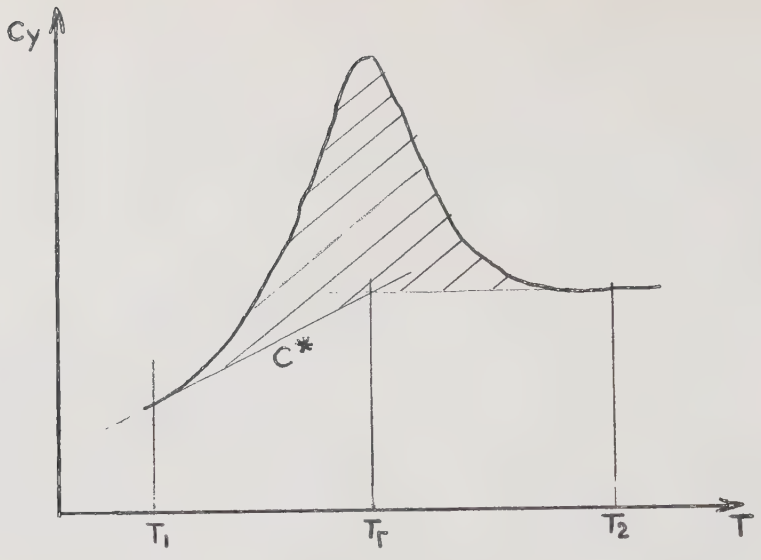
On remarque expérimentalement que les phénomènes qui aboutissent à une transformation du second ordre se manifestent sur un domaine étendu de température pour se terminer brusquement à T_Γ.

On peut alors supposer qu'il apparait une chaleur spécifique exceptionnelle donc une entropie exceptionnelle, peu au-dessous de T_Γ : cette chaleur spécifique exceptionnelle chute brusquement pour $T = T_\Gamma$.



Si on trace entre T_1 largement inférieur à T_Γ, et T_2 nettement supérieur à la variation thermique de chaleur spécifique dite normale, qu'on note C^*, on peut définir une chaleur de transition :

$$\int_{T_1}^{T_2} (C_y - C^*)\, dT.$$



Il est logique, dans ce cas, de parler d'entropie de transition après avoir parlé d'enthalpie de transition. Cette entropie de transition sera $\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_y - C^*}{T} dT$.

La question est évidemment de savoir quelle est la chaleur spécifique normale : elle se pose en particulier quand on utilise des méthodes comme l'analyse enthalpique différentielle pour étudier une transition du second ordre.

4. GENERALITES SUR LES THEORIES THERMODYNAMIQUES - INTRODUCTION DU DEGRE D'ORDRE

Avec la thermodynamique statistique, les physiciens se sont préoccupés des modifications pouvant intervenir dans la structure intime du système. Ils ont ainsi tenté de rendre compte des phénomènes observés à l'échelle microscopique, la plupart en faisant intervenir un paramètre lié au degré d'ordre.

Dans un premier temps, nous ferons une analyse rapide de quelques unes de ces théories dans le seul but de souligner l'élaboration progressive de la notion de paramètre d'ordre. Puis, nous étudierons plus en détail la théorie de LANDAU qui éclaire la classification d'EHRENFEST d'un jour nouveau.

4.1. Théorie de BAUER

BAUER fut l'un des premiers physiciens à aborder le problème d'une transformation de manière discrète. Il étudia particulièrement le passage par le point de CURIE d'éléments ferromagnétiques |8|. Pour calculer les anomalies de chaleur spécifique dans le cas d'une transformation du deuxième ordre, on cherche à exprimer le potentiel thermodynamique en fonction d'un degré d'ordre statistique noté s. s = 1 pour l'ordre complet, s = 0 pour le désordre.

4.2. Théorie de SNOEK [9]

La transition du deuxième ordre est considérée comme le cas limite d'une suite de transformations du premier ordre, chacune de celles-ci provoquant une variation d'entropie infiniment petite. On introduit alors un paramètre s dont la variation, continue entre deux limites, implique un effet en conséquence sur le potentiel thermodynamique G.

4.3. Théorie de BRAGG et WILLIAMS [10]

Cette théorie s'applique essentiellement aux transitions ordre-désordre dans les alliages binaires. Considérons donc un alliage binaire AB ; son réseau comporte deux sortes de sites : on désigne par α les sites tels qu'à basse température la probabilité pour qu'ils soient occupés par un atome A est 1, par β les sites tels que dans ces mêmes conditions la probabilité pour qu'ils soient occupés par un atome B est 1.

On appelle F_A la concentration des atomes A et F_B celle des atomes B. On a évidemment $F_A + F_B = 1$. r_α est la probabilité d'occupation des sites α par A. Le degré d'ordre choisi par BRAGG et WILLIAMS est alors le suivant :

$$s = \frac{r_\alpha - F_A}{1 - F_A}$$

BRAGG et WILLIAMS ont en outre tenté de rendre compte du caractère coopératif du phénomène : plus le désordre augmente, plus facile est le changement de site.

4.4. Théorie de BETHE [11]

BETHE ne tient compte que des interactions entre plus proches voisins dans un alliage constitué de deux espèces d'atomes : A et B.

n_{xx} est le nombre de paires d'atomes x voisins.

n_{AB} est le nombre de paires d'atomes où A est le plus proche voisin de B.

Le degré d'ordre est défini par $s = \frac{n - nd}{n_o - nd}$ où n désigne le nombre de paires d'atomes non identiques, nd est la valeur de n pour le désordre complet, n_o sa valeur maxima correspondant à l'ordre total.

4.5. Théories dérivées des précédentes

Les théories précédentes ont été reprises et quelque peu remaniées pour tenter d'améliorer l'accord entre les résultats qu'elles laissent prévoir et l'expérience. Parmi ceux qui se sont attelés à cette tâche, nous citerons PEIERLS |12| KIRKWOOD |13| CHANG |14| EASTHOPE |15| FOWLER et GUGGENHEIN |16| YVON |17| LENNARD-JONES et DEWONSHIRE |18| FRANCK |19|.

4.6. Théories de PAULING |20|

Dans un cristal, une molécule rigide possède six degrés de liberté : les molécules sont soumises à des forces qui assurent la cohésion du cristal. Tant que la température n'atteint pas une valeur critique T_o, l'énergie thermique ne confère à ces molécules qu'un mouvement de vibration. Au-dessus de cette température, l'énergie thermique est suffisante pour permettre un mouvement de rotation. Cette théorie est particulièrement appropriée à certaines transitions de sels d'ammoniums.

4.7. Théorie de FOWLER |21||22|

Pour sa part, FOWLER cherche à construire la fonction d'énergie libre d'un cristal à partir de la fonction de partition.

5. THEORIE DE LANDAU |23||24||26|

LANDAU remarqua que chaque transition s'accompagne d'un changement de symétrie. Il introduisit alors la notion de paramètre d'ordre point de départ d'une théorie féconde.

5.1. Définition du paramètre d'ordre :

Le paramètre d'ordre est un paramètre extensif. Il est nul dans la phase la plus symétrique et non nul dans la phase la moins symétrique.

5.2. Recherche des paramètres d'ordre :

On constate à l'usage que les paramètres extensifs sont de deux types : ceux qui suivant leur valeur modifient la symétrie du système et ceux qui, quelle que soit leur valeur, n'entraînent aucune modification de la symétrie du système.

Seuls ceux capables de modifier la symétrie du système retiennent notre attention dans le raisonnement qui suit.

Les paramètres extensifs forment un espace vectoriel que nous noterons E. Ainsi que nous l'avons vu un état du système est représenté par un vecteur $x \in E$.

$$\vec{x} = (x_1, x_2 \cdots x_i \cdots)$$

Appelons G_o le groupe des opérations de symétrie de la phase la plus symétrique. $g \in G_o$ on peut lui associer une matrice M(g) opérant dans E. Cette matrice M(g) n'est pas en général bloc-diagonale, elle ne le devient que si on décompose E en sous-espaces invariants irréductibles E_1, E_2 ...

On définit alors de nouveaux paramètres $\eta_k(j)$ décomposables linéairement sur la base des x_i et qui sont choisis de telle façon que les divers $\eta_k(j)$ appartiennent au sous-espace invariant irréductible E_j de dimension $n_j (k=1,2...n_j)$. La représentation $m_j(g)$ induite par M(g) dans E_j est irréductible.

On a défini $\eta_k(j) \in E_j$ irréductible dans G_o. Or, le calcul montre qu'en général $\eta_k(j)$ n'est pas invariant par G_o sauf dans le cas où $m_j(g)$ représente l'identité. Ainsi, la condition nécessaire d'invariance est que chaque $\eta_k(j)$ soit nul. Donc, si le système a la symétrie G_o tout paramètre $\eta_k(j)$ doit être nul et inversement, si un des paramètres $\eta_k(j)$ devient différent de 0, le système n'a plus la symétrie G_o.

En introduisant ainsi le paramètre d'ordre à l'aide de la théorie des groupes, LANDAU a pu énoncer, ainsi que nous le verrons, deux théorèmes permettant de déterminer a priori l'ordre des transitions dans certains cas.

5.3. Détermination de l'ordre d'une transition

Soit T_Γ la température où on observe une transition ordre-désordre. On constate le plus souvent que c'est la phase la plus symétrique, qui est stable à haute température. Un paramètre d'ordre η y est nul, il sera non nul dans la phase la moins symétrique.

A une température T, l'état d'équilibre stable est caractérisé par une valeur de η qui rend minimale l'énergie libre : soit η_o cette valeur. Le passage par la température de transition impliquera donc les deux relations suivantes :

$$T > T_\Gamma \qquad \eta_o = 0$$
$$T < T_\Gamma \qquad \eta_o \neq 0$$

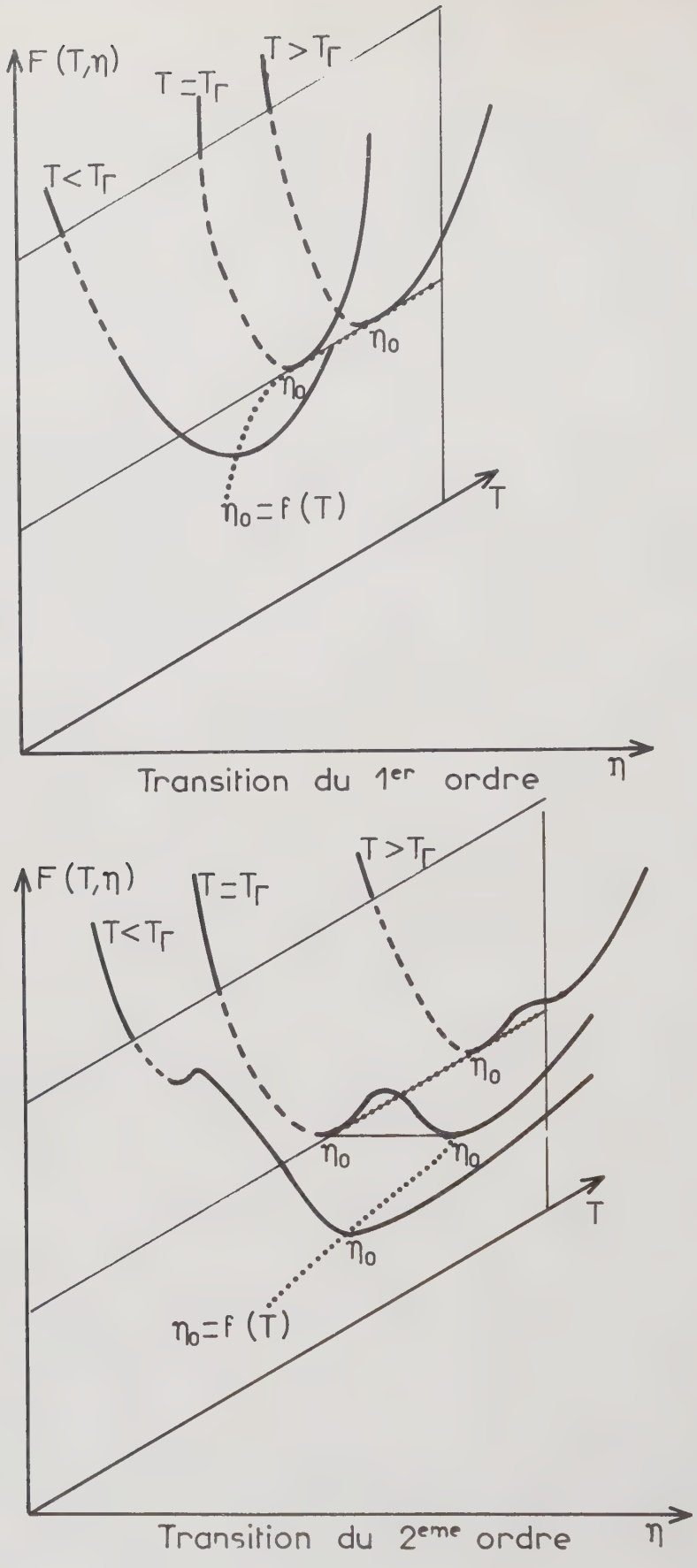

F (T,η)
T = Tr
T > Tr
T < Tr
η0
η0
η0 = f (T)
T
η
Transition du 1er ordre
F (T,η)
T = Tr
T > Tr
T < Tr
η0
η0
η0
η0
η0 = f (T)
T
η
Transition du 2eme ordre

Figure XV

5.3.1. Transition du 1er ordre - Transition du 2e ordre - fig. XV.

La transition sera du 1er ordre si pour $T = T_T$ la fonction $\eta_o = f(T)$ présente une discontinuité.

La transition sera du 2e ordre si pour $T = T_T$ la fonction $\eta_o = f(T)$ ne présente pas de discontinuité.

5.3.2. Théorème de LANDAU

LANDAU a établi les deux théorèmes suivants dans le cas où, lors d'une transition entre deux phases caractérisées par leur groupe de symétrie, un des groupes est strictement inclus dans l'autre.

Théorème 1 : si le sous groupe G de G_o correspondant à la transition caractérisée par le paramètre d'ordre η, est d'indice 2, la transition peut être du deuxième ordre.

Théorème 2 : si le sous groupe G de G_o correspondant à la transition caractérisée par le paramètre d'ordre η, est d'indice 3, la transition est du premier ordre.

Si, lors d'une transition entre deux phases caractérisées par leur groupe de symétrie, aucun des deux groupes n'est strictement inclus dans l'autre, la transition est du premier ordre.

5.4. Anomalies au voisinage de la transition du second ordre au sens d'EHRENFEST

La chaleur spécifique s'exprime sous la forme $C = T \frac{dS}{dT}$ qu'on peut encore écrire $C = T \frac{\partial S}{\partial T} + T \frac{\partial S}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial T}$.

Deux cas peuvent se présenter :

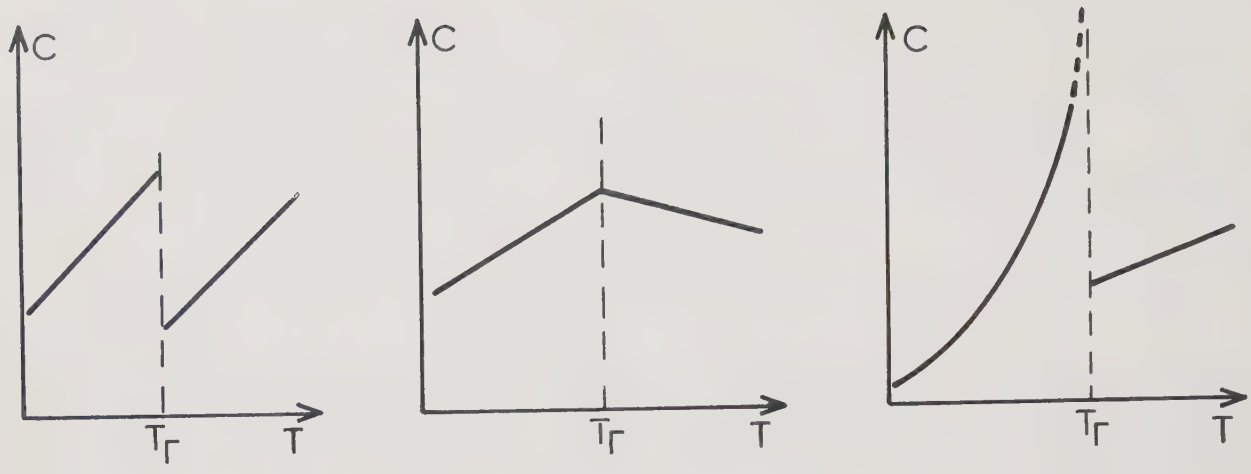
5.4.1. Premier cas : la quantité $\partial S/\partial T$ est finie :

On écrit alors $\frac{\partial S}{\partial \eta} = \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \frac{\partial \eta}{\partial T}$ $\quad \frac{\partial \eta}{\partial T} = (\frac{\partial S}{\partial \eta}) \; / \; \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}$

Ce qui nous donne $T \frac{\partial S}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial T} = T \, (\frac{\partial S}{\partial \eta})^2 \; / \; \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}$

Pour $T = T_T$ une telle expression n'est pas définie. Il faut lui appliquer la règle de l'HOSPITAL pour connaître sa limite quand $\eta \to 0$.

On peut alors prédire le sens de variation de la capacité calorifique au passage de la température de transition.

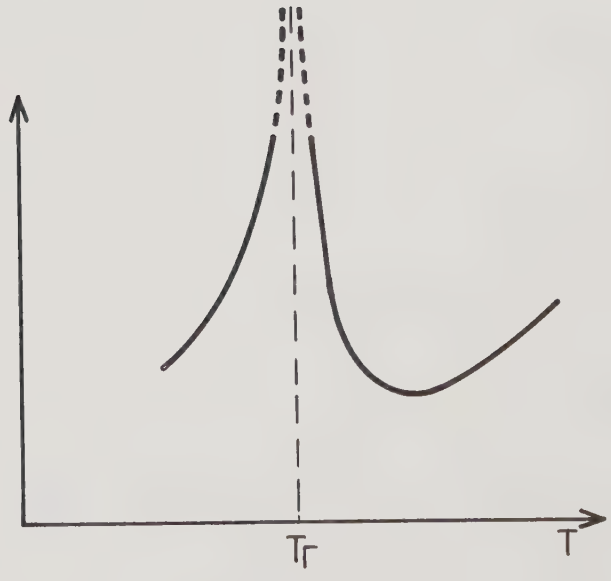


$\partial S/\partial T$: quantité finie

$$2\,T_\Gamma \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0} \Big/ \left(\frac{\partial^4 F}{\partial \eta^4}\right)_{\eta=0} = 0$$

$$2T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0} \Big/ \left(\frac{\partial^4 F}{\partial \eta^4}\right)_{\eta=0} = \text{finie}$$

$$2T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0} \Big/ \left(\frac{\partial^4 F}{\partial \eta^4}\right)_{\eta=0} = \infty$$



$\partial S/\partial T$ est infinie

Figure XVI

Pour $T > T_\Gamma$ par définition de η le terme $T \frac{\partial S}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial T}$ est nul

Pour $T < T_\Gamma$ on voit que $T \frac{\partial S}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial T} = T\left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)^2 / \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}$ est positif pour $\eta = \eta_o$ | $C(T_\Gamma - \varepsilon) > C(T_\Gamma + \varepsilon)$

Pour $T = T_\Gamma$ suivant la valeur de la limite calculée sur $2\, T_\Gamma \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \eta^2}\right)^2_{\eta=0} / \left(\frac{\partial^4 F}{\partial \eta^4}\right)_{\eta=0}$

à l'aide de la règle de l'HOSPITAL, on obtient trois possibilités : cette quantité est finie, nulle ou infinie (figureXVIa).

5.4.2. Second cas : la quantité $\partial S/\partial T$ est infinie :

On obtient le cas décrit figure XVI b.

5.5. Remarque

La théorie de LANDAU ne constitue pas une autre classification à côté de celle d'EHRENFEST : seule la méthode d'approche est différente. Pour s'en convaincre, il suffit de voir que la classification d'EHRENFEST est, en substance, une discussion sur la continuité de la dérivée première de l'énergie libre $\frac{\partial F}{\partial T}$.

Dans ces conditions, le paramètre d'ordre apparait comme un intermédiaire commode pour étudier cette continuité.

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial T}$$

Si $\frac{\partial \eta}{\partial T}$ est continu pour $T = T_\Gamma$, la transition est du second ordre, si $\frac{\partial \eta}{\partial T}$ est discontinu pour $T = T_\Gamma$, la transition est du premier ordre.

APPLICATION DE LA CLASSIFICATION D'EHRENFEST A LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DU BROMURE D'AMMONIUM

Les études des états d'équilibre effectuées antérieurement |28| ont permis de classer la transformation allotropique du bromure d'ammonium parmi les transitions du premier ordre au sens d'EHRENFEST. Pour notre part, nous avons vérifié le bien fondé de ce classement en constatant |29| que chaque cinétique, quelle que soit la température où elle a lieu, aboutit toujours au même état final : la transformation complète du bromure d'ammonium dans sa forme cubique face centrée.

* *

*

BIBLIOGRAPHIE

(1) EHRENFEST, Leiden Commen. Supp., 75 (1933).

(2) FISCHER - Am. f. Phys., 25, 100 (1957).

(3) P.W. BRIDGMAN, Phys. Rev. 70, 425 (1946).

(4) LYPE, Phys. Rev., 69, 652 (1946).

(5) EPSTEIN, Text book of thermodynamics, 1937.

(6) MAYER et STRECTER, f. Chem. Phys., 7, 1019 (1939).

(7) Mc CULLOUGH, Phys. and Chemistry of the organic solid state (1963).

(8) BAUER, form. Phys., 10, 345 (1929).

(9) SNOEK, Physica, 9, 719 (1942).

(10) BRAGG, WILLIAMS, Proc. Roy. Soc., 145 A 699 (1934) and 151 A 540 (1935).

(11) BETHE, Proc. Roy. Soc., 150 A 552 (1935).

(12) PEIERLS, Proc. Roy. Soc., 154 A 213 (1936).

(13) KIRKWOOD, f. Chem. Phys., 6, 70 (1938).

(14) CHANG, Proc. Roy. Soc., 161 A 245 (1937).

(15) EASTHOPE, Proc. Cambridge Phil. Soc., 33, 502 (1937).

(16) FOWLER et GUGGENSHEIM, Proc. Roy. Soc., 174 A 189 (1940).

(17) YVON, Cah. Phys., n° 28 I (1945).

(18) LENNARD-JONES et DEWONSHIRE, Proc. Roy. Soc., 169 A 317 (1939), 170 A 464 (1939) 174 A (1940).

(19) FRANCK, Proc. Roy. Soc., 170 A 182 (1939).

(20) PAULING, Phys. Rev., 36, 430 (1940).

(21) FOWLER, Proc. Roy. Soc., 149, I (1935).

(22) FOWLER, Proc. Roy. Soc., 151, I (1935).

(23) LANDAU, Nat., 138, 840 (1936).

(24) LANDAU, Phys. Z. Tech. 11, 26 et 546 (1937).

(25) N. BOCCARA - Les Principes de la Thermodynamique classique P.U.F.

(26) LANDAU, S.E.T.P., 7, 19 (1937) - S.E.T.P., 7, 627 (1937).

(27) JUSTI LAUE - Z. Tech. Phys. 15 (1934) - Phys. Z. 35 (1934) 945.

(28) B. BESSET, M. SOUSTELLE, Bulletin Société Chimique de France, 5, 1448 (1969).

(29) S. FLANDROIS, J.C. GIUNTINI et E. SANCHEZ - C.R. Acad. Sci. France (à paraître)

ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Cinétique phénoménologique

En 1967, A. PACAULT (1) a jeté les bases d'une approche phénoménologique de l'évolution des systèmes en proposant une règle cinétique.

1.1. Espace des états

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer au paragraphe (I.2.2.), l'état thermodynamique d'un système peut toujours être défini dans un espace dont la base est composée à la fois de paramètres intensifs et extensifs pourvu qu'elle soit complète. Cet espace, nous l'appelons espace des états et nous le notons E ; l'état d'un système y est représenté par un point P.

1.2. L'espace temps

1.2.1. Espace des phases

En mécanique un point est complètement déterminé lorsque sont connues ses coordonnées x y z et ses impulsions px, py, pz. On peut donc définir un hyperespace dans lequel un point est représenté par 6 coordonnées. Cet hyperespace s'appelle l'espace des phases.

1.2.2. Définition de l'espace temps

Soit l'espace des phases d'un système dont les observations répétées ne donnent jamais le même affixe. On définit l'espace temps en introduisant sur cet espace une relation d'ordre. On note habituellement t un élément de cet espace.

1.3. Représentation de l'évolution d'un système

Le produit de l'espace des états E par l'espace des temps est un nouvel ensemble dont un sous ensemble définit complètement l'évolution d'un système. Nous appelons trajectoire ce sous ensemble et nous le notons S.

Un point de la trajectoire est un couple (P, t) appelé point d'univers.

L'espace des temps étant ordonné, on peut ordonner aussi les trajectoires S de la façon suivante :

$$(P, t) \in S,\ (P', t') \in S,\ \forall P,\ \forall P' : (P, t) > (P', t') \Leftrightarrow t > t'$$

On étend arbitrairement cet ordre au sous espace des états concernés par la trajectoire

$$(P, t) \in S,\ (P', t') \in S : P > P' \Leftrightarrow t > t'$$

On définit de la sorte la séquence des états au cours de l'évolution qui peut alors être représentée sur un axe orienté par un segment d'origine P_o, état initial, et d'extrêmité P_∞, état final.

1.3.1. Définition du degré d'avancement

Le degré d'avancement $\alpha(t)$ est la fraction parcourue à l'instant t sur le segment orienté ($P_o\ P_\infty$) dont le module est pris comme unité de longueur.

1.4. Enoncé de la règle (2)

"Il existe une classe de systèmes fermés qui, repérés dans le référentiel de l'observateur, soumis à des contraintes maintenues constantes au cours de l'évolution entre deux états fixés, évoluent suivant une loi de la forme :

$$\alpha = F(kt) = F\left(\frac{t}{\tau}\right)$$

τ peut être interprété comme unité de temps propre du système".

Une conséquence géométrique de cette loi est la possibilité de faire superposer toutes les courbes d'évolution par une affinité le long de l'axe de temps.

1.5. Application

1.5.1. Systèmes amphidromes (3)

On appelle amphidrome un système dont deux points quelconques d'univers (P, t) et (P', t') sont liés par une relation fonctionnelle du type

$$P' = f(P, t' - t) \; ; \; f(P, 0) = P$$

où f est une fonction transitive.

$$\forall\, t'' : f(f(P,t' - t), t'') = f(P, t' - t + t'') \qquad (1)$$

1.5.2. Etude des systèmes amphidromes par la règle

Appelons P le point représentatif de l'état du système à l'instant t = 0. Sur la courbe unique obtenue grâce à la règle, on peut considérer indifféremment

$$P' = f\,(P, t') = f\,(P, kt')$$

Ce type de relation est transitif : il peut donc s'appliquer à un système amphidrome. Considérons en effet un autre point

$$P' = f\,(P, t'') = f\,(P, kt'')$$

La relation (1) permet d'écrire :

$$P'' = f\,(P', t'' - t') = f\,(f\,(P, t'), t'' - t') = f\,(P, t'')$$

$$P'' = f\,(P, k\,(t'' - t') = f\,(\,f\,(P, kt'), k\,(t'' - t')) = f(P, kt'')$$

Ce qui peut s'énoncer ainsi : si l'affinité est vérifiée entre un point P et deux points P' et P", elle est aussi vérifiée entre ces deux derniers points. C'est la définition même de la transitivité.

On remarque cependant que cette propriété de transitivité disparait si le coefficient k dépend de t : c'est-à-dire si la règle n'est pas vérifiée.

1.5.3. Système héréditaire

1.5.3.1. Espace des causes

Chaque cause d, élément de D ensemble des causes, est un couple du produit de E ensemble des états par l'espace temps.

1.5.3.2. Détermination de la loi d'évolution

Si E est l'espace des états du système et D celui des causes de son évolution, il existe entre D et E une correspondance.

$$d \in D \; ; \; e \in E \; ; \; e' \in E : (d \to e \; ; \; d \to e') \Rightarrow e = e'$$

Ce en application directe du principe de causalité.

La constitution des éléments de D est évidemment du plus haut intérêt pour l'étude de l'évolution.

Une attitude courante est de considérer qu'un élément de D est formé d'un instant t_o, début de l'évolution, de l'affixe P_o correspondant, et de l'instant t d'observation de l'évolué P.

$$(P_o, t_o, t) \to P$$

En fait, on se contente souvent d'une précision locale au voisinage de l'instant d'observation

$$(P, t + dt) \to P + dP$$

L'observation complète de l'état instantané d'un système porte généralement sur un certain nombre de qualités et sur des grandeurs qui influencent l'évolution mais dont l'évolution propre est décrite indépendamment : ce sont les forces appliquées $\Phi(t)$.

En général, ces grandeurs sont rangées avec les causes de sorte que l'écriture de la loi d'évolution consiste à définir la correspondance.

$$(t_o, t, \Phi(t), P(t)) \to dP/dt$$

1.5. Application

1.5.1. Systèmes amphidromes (3)

On appelle amphidrome un système dont deux points quelconques d'univers (P, t) et (P', t') sont liés par une relation fonctionnelle du type

$$P' = f(P, t' - t) \; ; \; f(P, 0) = P$$

où f est une fonction transitive.

$$\forall\, t'' : f(f(P,t' - t), t'') = f(P, t' - t + t'') \qquad (1)$$

1.5.2. Etude des systèmes amphidromes par la règle

Appelons P le point représentatif de l'état du système à l'instant t = 0. Sur la courbe unique obtenue grâce à la règle, on peut considérer indifféremment

$$P' = f\,(P, t') = f\,(P, kt')$$

Ce type de relation est transitif : il peut donc s'appliquer à un système amphidrome. Considérons en effet un autre point

$$P' = f\,(P, t'') = f\,(P, kt'')$$

La relation (1) permet d'écrire :

$$P'' = f\,(P', t'' - t') = f\,(f\,(P, t'), t'' - t') = f\,(P, t'')$$

$$P'' = f\,(P, k\,(t'' - t') = f\,(\,f\,(P, kt'), k\,(t'' - t'))) = f(P, kt'')$$

Ce qui peut s'énoncer ainsi : si l'affinité est vérifiée entre un point P et deux points P' et P", elle est aussi vérifiée entre ces deux derniers points. C'est la définition même de la transitivité.

On remarque cependant que cette propriété de transitivité disparait si le coefficient k dépend de t : c'est-à-dire si la règle n'est pas vérifiée.

1.5.3. Système héréditaire

1.5.3.1. Espace des causes

Chaque cause d, élément de D ensemble des causes, est un couple du produit de E ensemble des états par l'espace temps.

1.5.3.2. Détermination de la loi d'évolution

Si E est l'espace des états du système et D celui des causes de son évolution, il existe entre D et E une correspondance.

$$d \in D \; ; \; e \in E \; ; \; e' \in E : (d \to e \; ; \; d \to e') \Rightarrow e = e'$$

Ce en application directe du principe de causalité.

La constitution des éléments de D est évidemment du plus haut intérêt pour l'étude de l'évolution.

Une attitude courante est de considérer qu'un élément de D est formé d'un instant t_o, début de l'évolution, de l'affixe P_o correspondant, et de l'instant t d'observation de l'évolué P.

$$(P_o, t_o, t) \to P$$

En fait, on se contente souvent d'une précision locale au voisinage de l'instant d'observation

$$(P, t + dt) \to P + dP$$

L'observation complète de l'état instantané d'un système porte généralement sur un certain nombre de qualités et sur des grandeurs qui influencent l'évolution mais dont l'évolution propre est décrite indépendamment : ce sont les forces appliquées $\Phi(t)$.

En général, ces grandeurs sont rangées avec les causes de sorte que l'écriture de la loi d'évolution consiste à définir la correspondance.

$$(t_o, t, \Phi(t), P(t)) \to dP/dt$$

1.5.3.3. Hypothèse fondamentale de l'hérédité

Lorsqu'il s'agit d'un système héréditaire général un élément de D est formé de t_o, de t, de l'ensemble des affixes P(t') avec t' < t et de l'affixe de l'état présent P(t).

$$(t_o,\ t,\ \Phi(t),\ P(t),\ \bigcup_{t' < t} P(t')) \rightarrow dP/dt$$

C'est-à-dire que chaque état par où est déjà passé le système influe sur l'état présent.

1.5.3.4. Conditions d'application de la règle

Considérons donc un système en évolution : en toute généralité, celle-ci est décrite par l'équation différentielle :

$$dP/dT = F(P)$$

ce qui peut se traduire par exemple par la loi simple : $\dot{x} + kx = 0$.

On voit immédiatement qu'un tel système obéit à la règle de PACAULT. Dotons maintenant ce système d'une mémoire : la loi d'évolution s'écrit désormais

$$\dot{x} + x + \int_o^t x\ \psi(t - t')\ dt' = 0$$

ψ est appelé fonction d'oubli. On peut raisonnablement penser qu'elle est exponentielle

$$\dot{x} + x + \int_o^t f\ \ x(t')\ \ e^{-a(t-t')}\ dt' = 0$$

Une telle équation se réduit à (27)

$$\dddot{x} + (1 + a)\ \ddot{x} + f(x)\ \dot{} + ax = 0 \qquad (3)$$

Supposons alors pour simplifier les calculs, f = constante. Cette hypothèse modifie la loi d'évolution, mais non le raisonnement sur l'application de la règle. Dans ces conditions, l'équation (3) nous permet d'aboutir finalement à

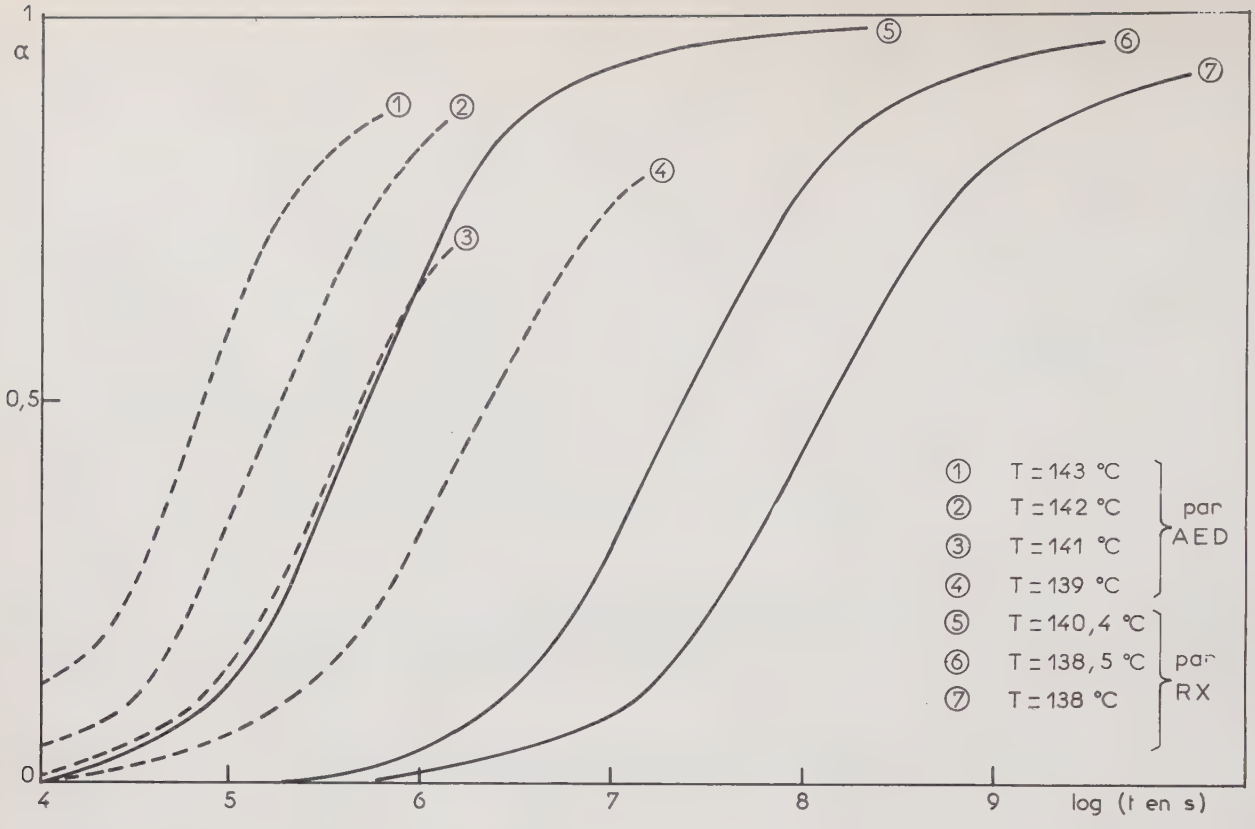


Figure XVII : Courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium tracées en fonction de Log t.

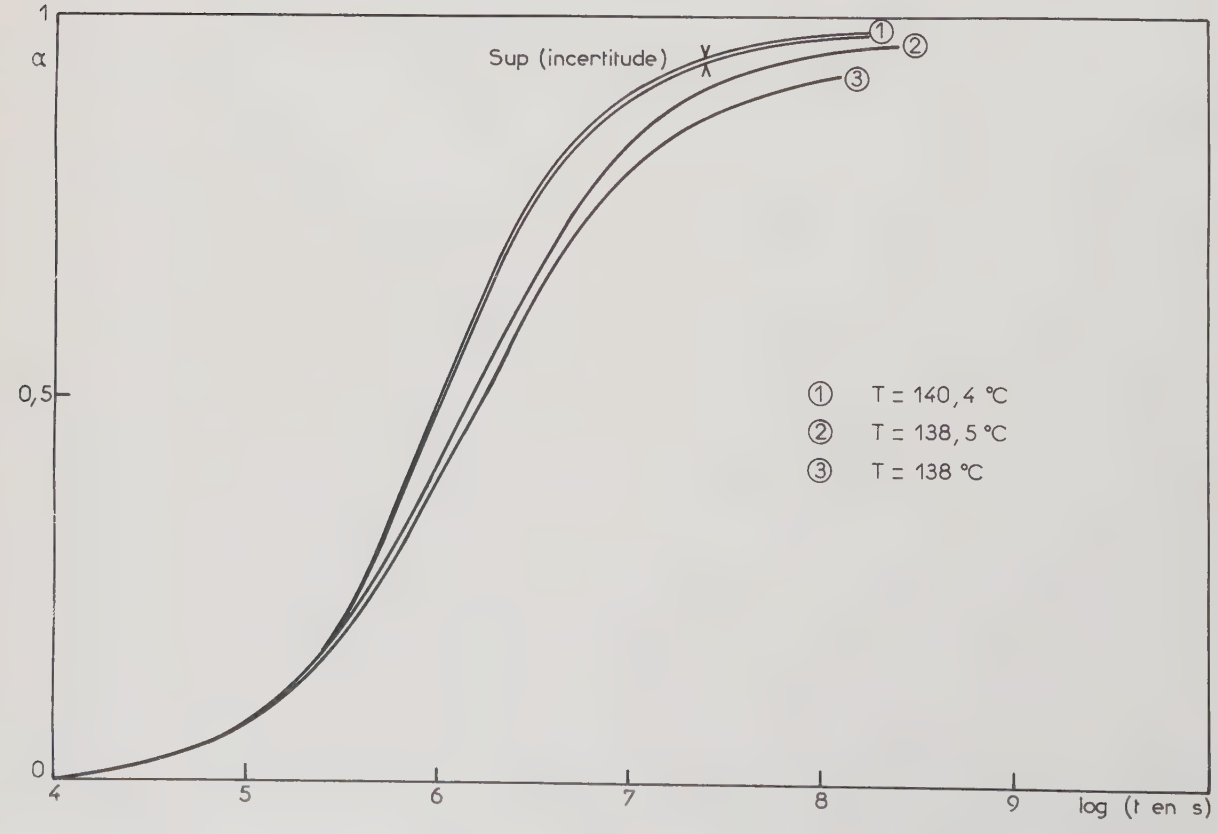


Figure XVII bis : Tentative de superposition des courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium, tracées en fonction de Log t.

la loi d'évolution

$$x = 1 + (1+(1 - a))(ae^{-t} - e^{-at})$$

Le système n'obéit plus à la règle.

1.6. Conclusion

Nous voyons donc apparaître une classification des systèmes par leurs propriétés d'évolution : d'une part, les systèmes qui obéissent à la règle, d'autre part les systèmes qui n'obéissent pas à la règle. Ces derniers étant à coup sûr des systèmes héréditaires.

2 - Analyse des résultats

2.1. Confrontation entre l'étude par analyse enthalpique différentielle et l'étude par radiocristallographie de la transition du bromure d'ammonium.

Sur la même figure (figureXVII), nous avons tracé, en fonction de log t, les courbes cinétiques obtenues par analyse enthalpique différentielle et celles obtenues par radiocristallographie : l'accord est satisfaisant.

2.2. Obéissance à la règle

Afin d'appliquer ce classement phénoménologique, nous avons tout d'abord tenté de superposer par affinité le long de l'axe des temps les courbes obtenues sur les cinétiques de transformation du bromure d'ammonium (figure XVII bis). Visiblement les courbes ne se superposent pas : le bromure d'ammonium constitue donc un système héréditaire quand il passe de la forme cubique à la forme cubique centrée.

2.3. Approche expérimentale de la notion de mémoire

La définition rigoureuse de l'hérédité que nous avons donnée au paragraphe 1.5.3.3. n'est guère utilisable dans la pratique car mesurer l'effet de la mémoire impose de connaître l'expression mathématique de la loi d'évolution, ce qui est rarement le cas. On a pu cependant établir avec certitude que si un système possède une mémoire, son évolution est amortie (14) : cela

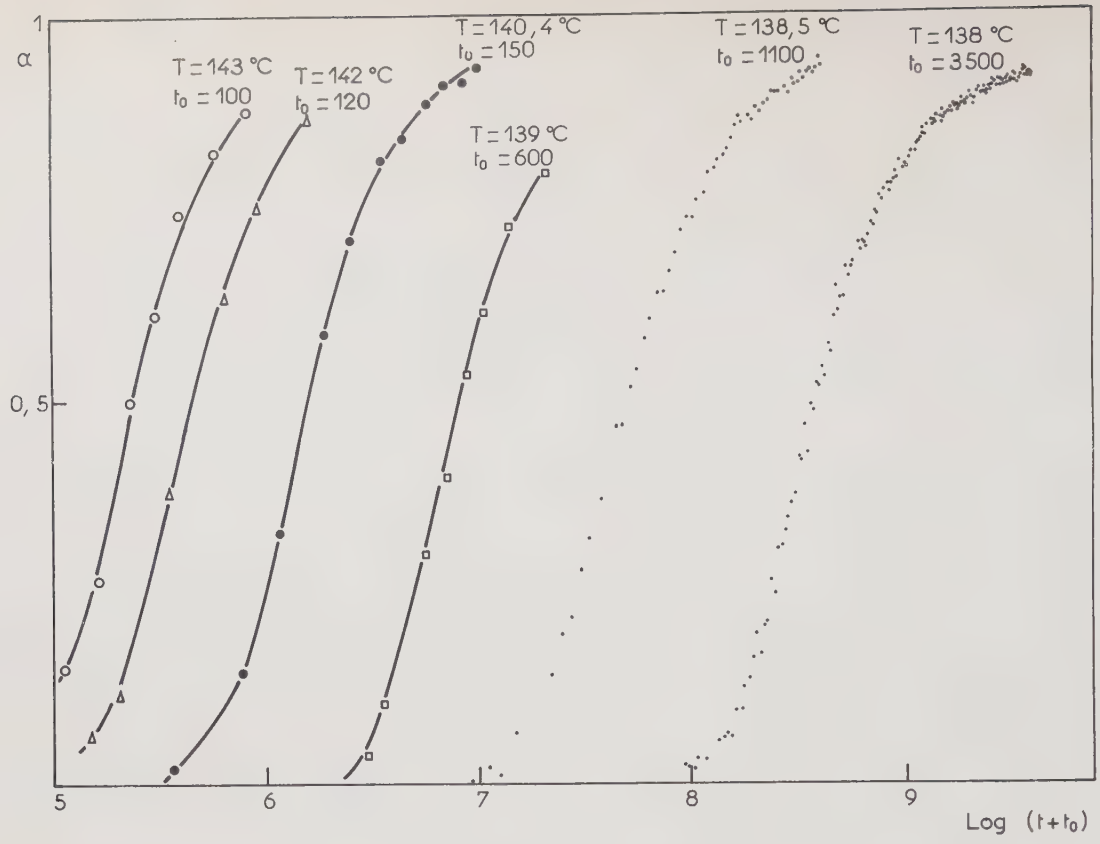


Figure XVIII : Courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium tracées en fonction de Log $(t + t_o)$ une fois tenu compte de l'effet de mémoire.

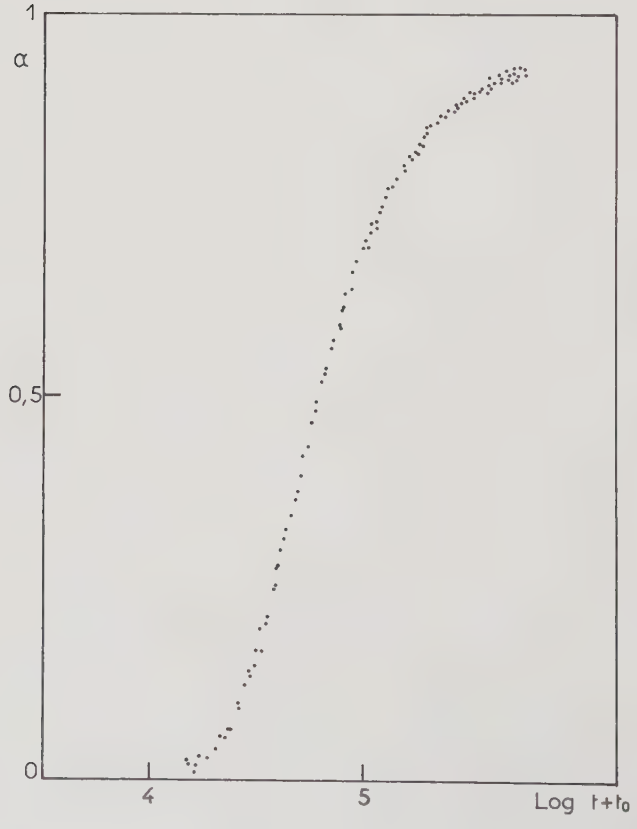


Figure XVIII bis : Superposition des courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium tracées en fonction de Log $(t + t_o)$ une fois tenu compte de l'effet de mémoire.

signifie qu'à égalité d'évolution, le système utilise plus de temps propre que de temps de la mécanique. Cela suggère de mesurer l'effet de la mémoire à l'aide d'un coefficient convenablement choisi qui, une fois appliqué aux courbes d'évolution permette de les superposer par affinité. En d'autres termes, après avoir corrigé les courbes d'évolution en tenant compte de la mémoire, on doit pouvoir les superposer.

La façon la plus simple de rendre compte de cet effet est d'ajouter au temps de la mécanique une constante t_o caractéristique d'une évolution déterminée.

C'est ce que nous avons fait sur la figure XVIII ; la superposition a été réalisée sur la figure

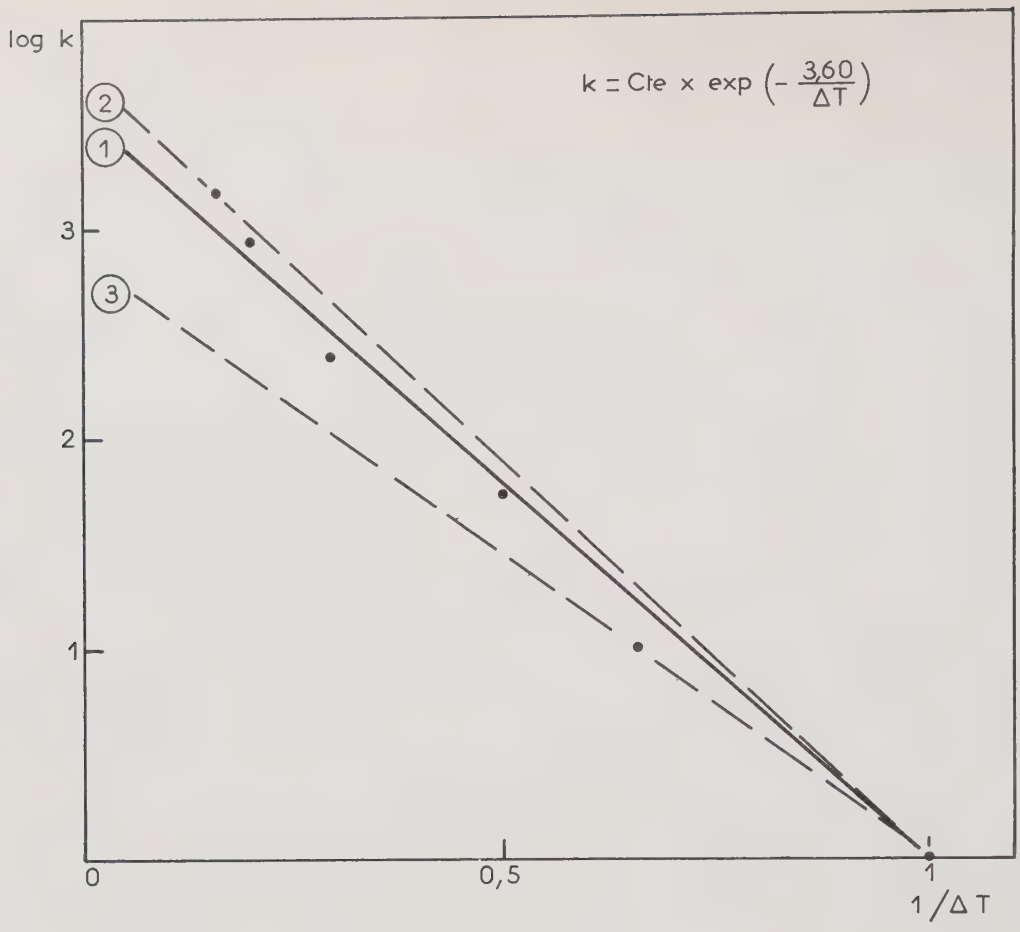
L'introduction du facteur t_o permet donc de superposer les courbes $\alpha = f\,|\mathrm{Log}\,(t + t_o)|$ et, par là même, de déterminer le module du vecteur de translation qui permet de passer de l'une à l'autre : nous le notons Log k, comme il est habituel de le faire en cinétique. Pour réaliser la superposition, nous avons donc déterminé dans un premier temps, les valeurs suivantes :

T° C	Log k	Log t_o
143	3.178	4.605
142	2.946	4.787
140.4	2.392	5.010
139	1.714	6.396
138.5	0.928	7.002
138	0	8.159

La méthode de superposition utilisée est très imprécise et laisse planer une incertitude importante sur la détermination des paramètres k et t_o, mais nous ne pouvons pas nous en affranchir pour effectuer cette première estimation des valeurs de k et de t_o.

Cependant, si on considère ΔT l'écart entre la température de l'isotherme et la température d'équilibre des deux phases, on remarque que $\mathrm{Log}\ k = f(1/\Delta T)$ et $\mathrm{Log}\ t_o = f(1/\Delta T)$ sont deux droites (figure XIX), même si ce sont de mauvaises droites.

Choisissons alors les droites extérieures (figure XIX , droites(2) et droites (3)). Les valeurs de k et de t_o déterminées à l'aide de ces droites figurent sur le tableau I (le cadre (2) correspond au couple de droites (2), le cadre (3) correspond au couple de droites (3)) et sont utilisées pour


log k
$k = Cte \times \exp\left(-\frac{3,60}{\Delta T}\right)$
2
1
3
3
2
1
0
0,5
1
1/ΔT

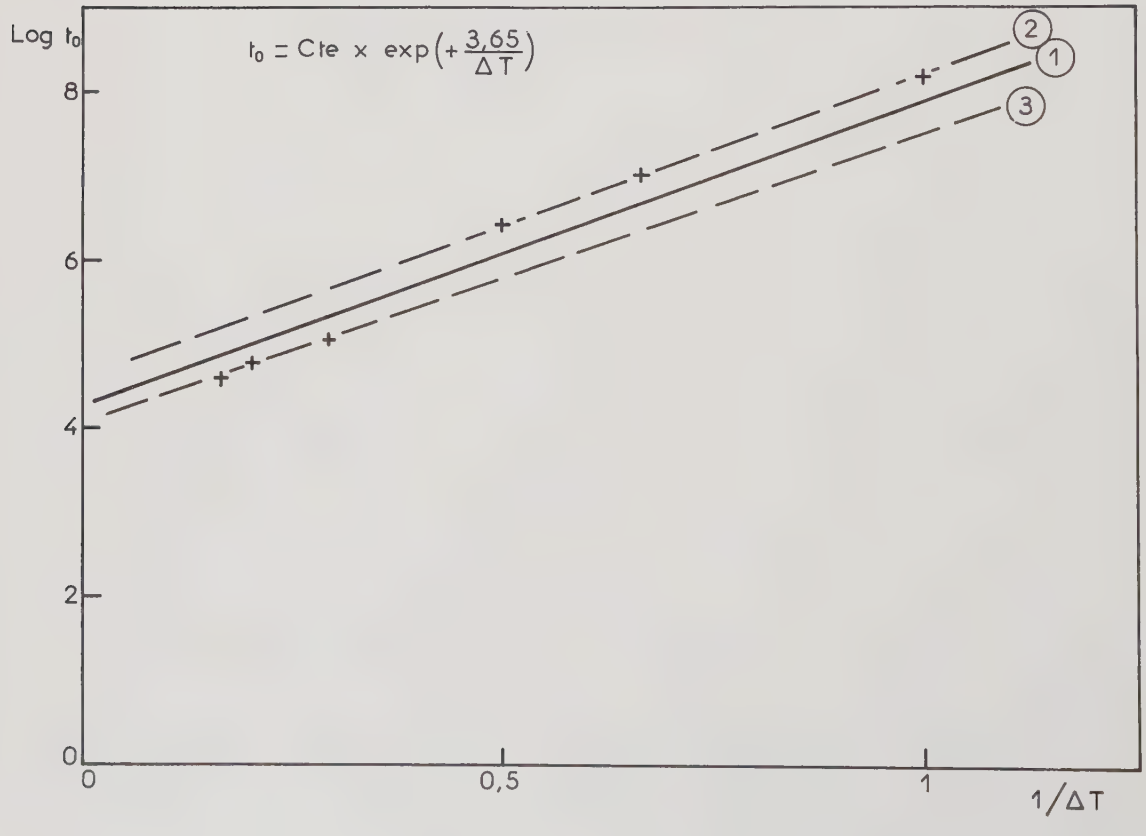
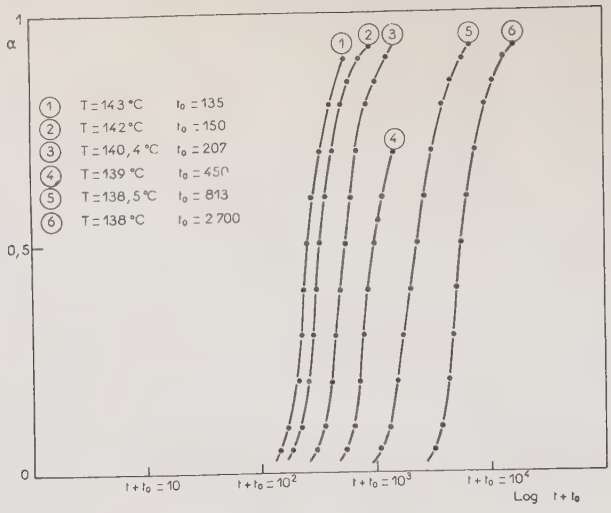

Log t_0
$t_0 = Cte \times \exp\left(+\frac{3,65}{\Delta T}\right)$
2
1
3
8
6
4
2
0
0
0,5
1
1/ΔT

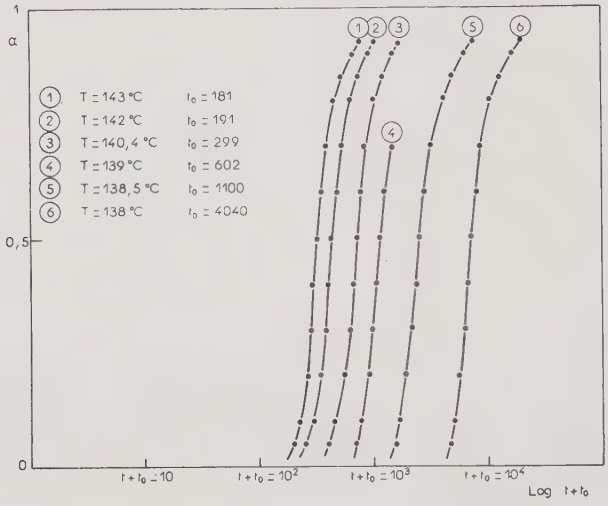
Figure XIX

Tableau I

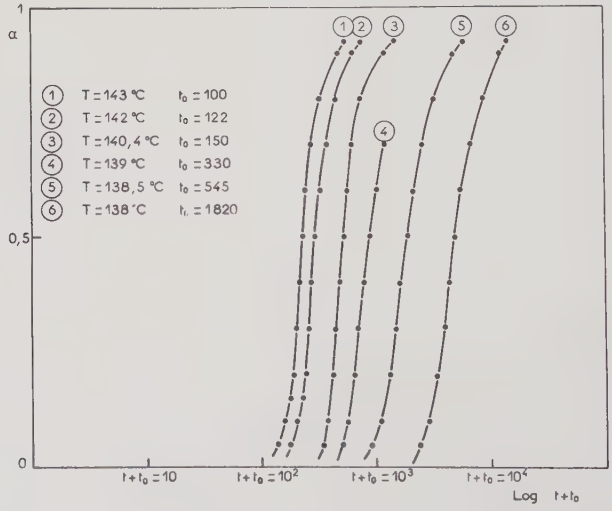
Log t_o	t_o	Log k	k	k t_o	Log kt_o	T°C
Valeurs obtenues à partir des droites moyennes (1)						
4.90	135	3	20	2700	2.90	143
5.00	150	2.86	17.3	2600	7.86	142
5.35	207	2.52	12.8	2650	7.87	140.4
6.10	450	1.80	6	2700	7.90	139
6.70	813	1.20	3.3	2700	7.90	138.5
7.90	2700	0	1	2700	7.90	138
Valeurs obtenues à partir des droites supérieures (2)						
5.20	181	3.180	24	4400	8.38	143
5.25	191	3.02	20.5	4350	8.27	142
5.70	299	2.64	14	4380	8.34	140.4
6.40	602	1.90	6.7	4350	8.30	139
7.00	1100	1.30	3.7	4350	8.30	138.5
8.30	4040	0	1	4350	8.30	138
Valeurs obtenues à partir des droites inférieures (3)						
4.60	100	2.50	12.2	1200	7.10	143
4.80	122	2.40	11	1300	7.20	142
5.00	150	2.10	8.2	1200	7.10	140.4
5.80	330	1.45	4.3	1400	7.25	139
5.30	545	1	3	1500	7.3	138.5
7.50	1820	0	1	1800	7.5	138



Courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium tracées en fonction de Log $(t + t_o)$ en utilisant les valeurs du cadre (1) du tableau I.



Courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium tracées en fonction de Log $(t + t_o)$ en utilisant les valeurs du cadre (2) du tableau I.



Courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium tracées en fonction de Log $(t + t_o)$ en utilisant les valeurs du cadre (3) du tableau I.

Figure XX

tracer à partir des données expérimentales les courbes $\alpha = f\ |\mathrm{Log}\ (t + t_o)|$ de la figure XX (la série de courbes (2) correspond au cadre (2), la série de courbes (3) correspond au cadre (3)).

On constate donc sur cette figure que la superposition peut difficilement donner k et t_o puisqu'il est malaisé de choisir de prime abord la série de courbes qui se superposent le mieux.

On estime néanmoins qu'on peut tracer de bonnes droites à l'aide des premières valeurs déterminées par superposition (droites (1) de la figure XIX) et on obtient ainsi le tableau des valeurs moyennes que l'on retient en définitive (cadre (1) du tableau I).

On remarque aussi que les pentes de ces droites ont sensiblement même valeur absolue et sont de signes opposés : cela signifie que le produit kt_o est une constante ainsi que le confirme le tableau I où l'on constate que quel que soit le jeu des droites choisies ((1) (2) ou (3)), on peut écrire la relation :

$$k\ t_o = K$$

Nous avons enfin tracé de nouveau $\alpha = f\ |\mathrm{Log}\ (t + t_o)|$ en utilisant cette fois les valeurs moyennes (cadre (1) du tableau I).

Ainsi, il semble qu'il existe une grandeur K, constante, capable de caractériser le bromure d'ammonium dans sa transformation allotropique, quelle que soit la température choisie pour l'observer.

2.4. Paramètre d'activation

En cinétique chimique, il est courant de définir l'énergie d'activation à l'aide de la loi d'ARRHENIUS.

$$k = e^{-\frac{E}{RT}}$$

On suppose ainsi que la vitesse de la réaction est nulle lorsque $T = 0°\ K$.

Or, dans cette étude, nous savons que la vitesse de transformation du bromure d'ammonium, de la phase de structure cubique dans la phase de structure cubique face centrée, est nulle tant que la température ne dépasse pas la valeur T_Γ. Nous venons de constater, en outre, qu'on peut définir pour chaque isotherme un facteur k dont la loi de variation en fonction de la température est de la forme :

$$k = e^{-\frac{\varepsilon}{R(T-T_\Gamma)}}$$

puisqu'aussi bien les valeurs de k, qui sont déterminées à l'aide de la superposition, ne le sont qu'à une constante près.

C'est en considérant cette analogie que nous avons jugé justifié d'appeler paramètre d'activation le paramètre ε. Les droites tracées figure I nous permettent d'en déterminer la valeur

$$6 < \varepsilon = 7.2 < 7.6$$

La valeur 7.2, meilleure estimation de ε, est une valeur fort acceptable pour ce type de transformation.

2.5. Dépendance mémoire température

Intuitivement, il paraît normal que la température influe sur la mémoire. En effet, plus la température choisie pour l'isotherme est élevée par rapport à la température d'équilibre, plus la vitesse de transformation est grande ; ainsi, pour une durée donnée, le système est d'autant plus éloigné de la configuration de départ que la température est plus élevée. Le rôle de la mémoire doit s'estomper pour des températures croissant au-dessus de la température d'équilibre.

Cette constatation intuitive est étayée par la loi de variation en fonction de la température, observée pour t_o.

$$t_o = b\, e^{\frac{\varepsilon}{R(T-T_e)}} \quad *$$

Cela laisse supposer que cette loi de variation de l'effet de mémoire en fonction de la température doit être générale.

Nous avons alors repris, dans cette nouvelle optique, les résultats obtenus par CHEVALIER (5) dans son étude de la guérison des défauts dans l'aluminium.

---

* Du fait que $k\, t_o$ est constante, le paramètre d'activation (1) de t_o est le même que celui de k.

2.6. Etude phénoménologique des résultats obtenus par CHEVALIER (5)

Les travaux de CHEVALIER ont abouti à déterminer les courbes cinétiques de guérison des défauts de l'aluminium. On s'accorde généralement à reconnaître l'existence d'une mémoire dans ce type de système (4). De fait, les courbes obtenues par CHEVALIER (5) (figure XXI) obéissent mal à la règle. Nous avons alors tenu compte de l'effet de mémoire (figure XXII). La superposition s'effectue ensuite parfaitement (figure XIIbis).

En outre, nous avons tenté d'exploiter, à l'aide de ces courbes, la loi de variation de l'effet de mémoire, en fonction de la température, proposée au paragraphe précédent : si nous ne connaissons pas la température au-dessus de laquelle une cinétique de guérison des défauts peut s'amorcer, nous avons désormais un moyen de la calculer.

En appelant T_i cette température inconnue, nous savons que le graphe de $\text{Log}\ (t_o) = f\ (\frac{1}{T - T_i})$ doit être une droite.

Sur la figure XIII, nous avons représenté quelques essais qui nous ont permis de déterminer $T_i = 100°$ C. Ce résultat est en bon accord avec des déterminations faites par ailleurs (5).

Ainsi, nous pouvons prévoir à partir d'un réseau de courbes cinétiques d'une transformation, la température au-dessous de laquelle on peut être certain que cette transformation n'aura jamais lieu.

2.7. Détermination du mécanisme de l'évolution

Il est clair que le mécanisme de la transition est différent suivant que le système présente ou non une mémoire, c'est-à-dire suivant qu'il obéit ou non à la règle. Une courte étude bibliographique nous en convaincra : la règle s'applique parfaitement dans le cas des systèmes chimiques du premier et du second ordre. VIDAL (5) et RICHARD (7) ont montré qu'elle s'appliquait aussi bien dans la synthèse de HBr et la renaturation du DNA : voilà deux systèmes chimiques où il paraît difficile de faire intervenir une mémoire. En général, dans les réactions chimiques en phase gazeuse (faible interaction) en phase liquide (pas d'ordre), il semble difficile de rencontrer un effet de mémoire : ces systèmes obéiront à la règle.

CHEVALIER (35), par contre, dans l'étude de la guérison des défauts dans l'aluminium a constaté que la règle s'applique mal : or, voilà un système où il est plausible de rencontrer une mémoire.

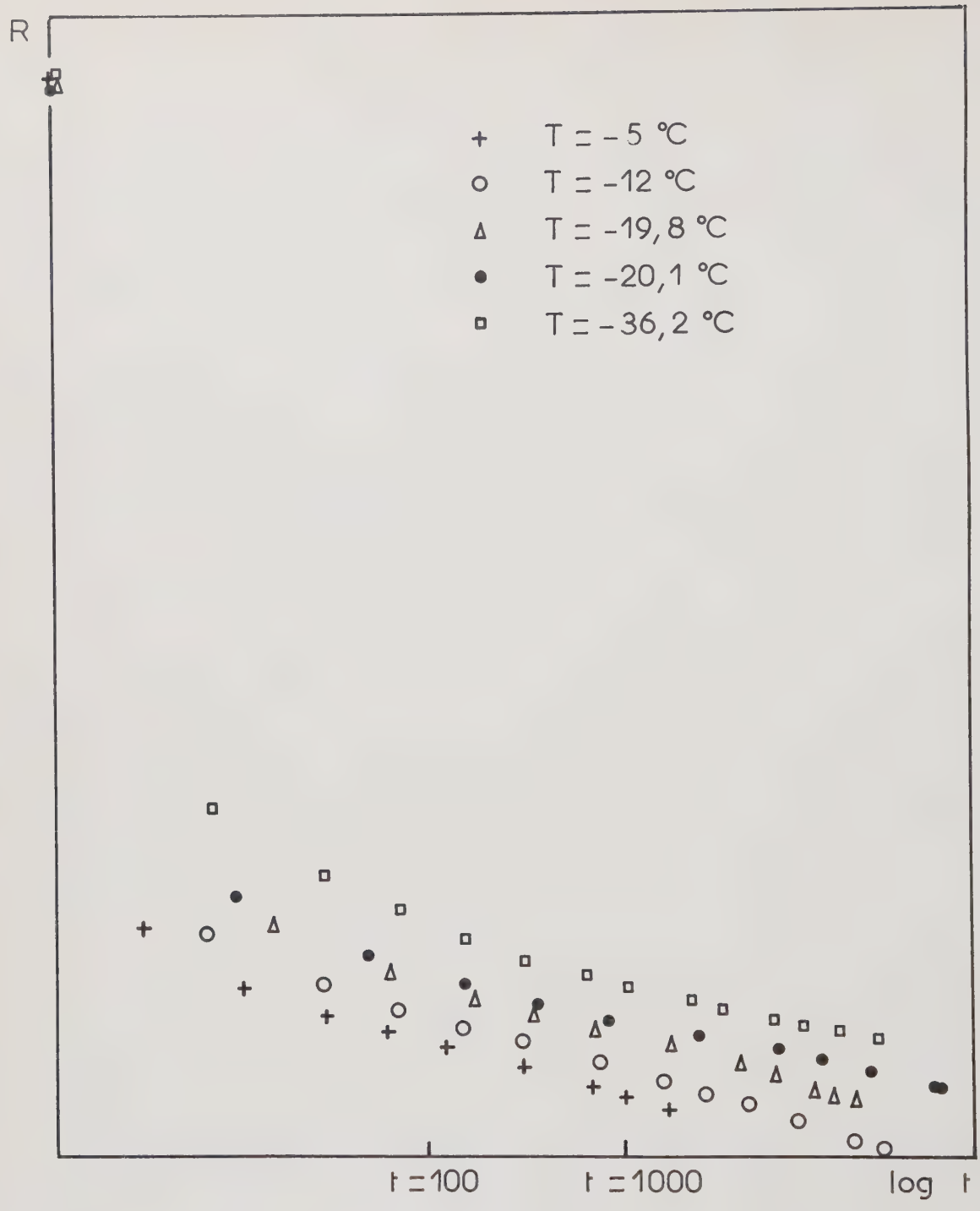


Figure XXI : Courbes cinétiques de la guérison des défauts de l'aluminium tracées en fonction de Log t.

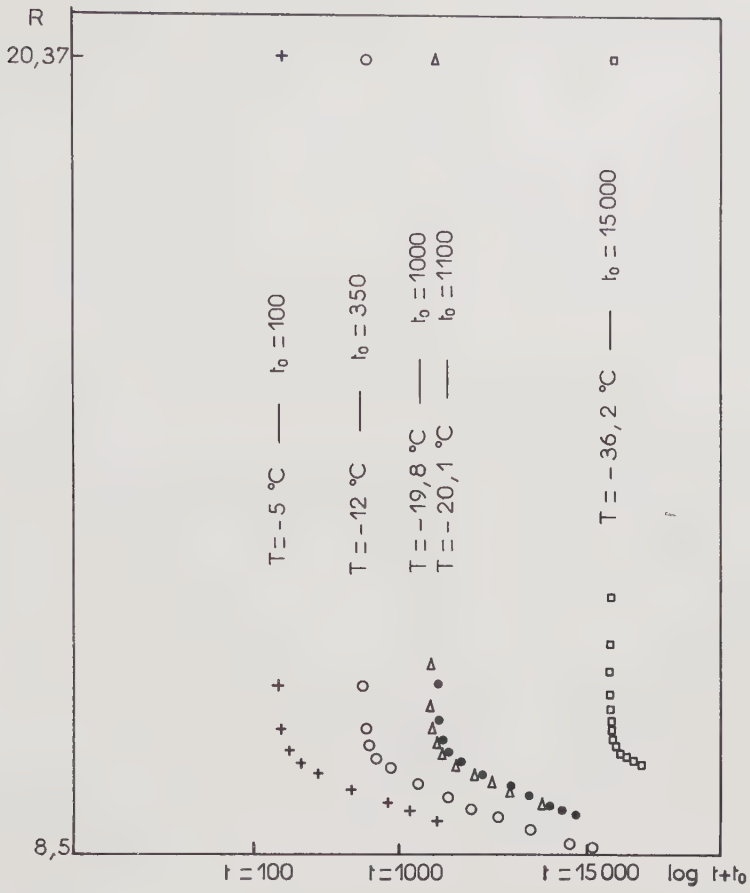


Figure XXII : Courbes cinétiques de la guérison des défauts de l'aluminium tracées en fonction de Log ($t + t_o$) après avoir tenu compte de l'effet de mémoire.

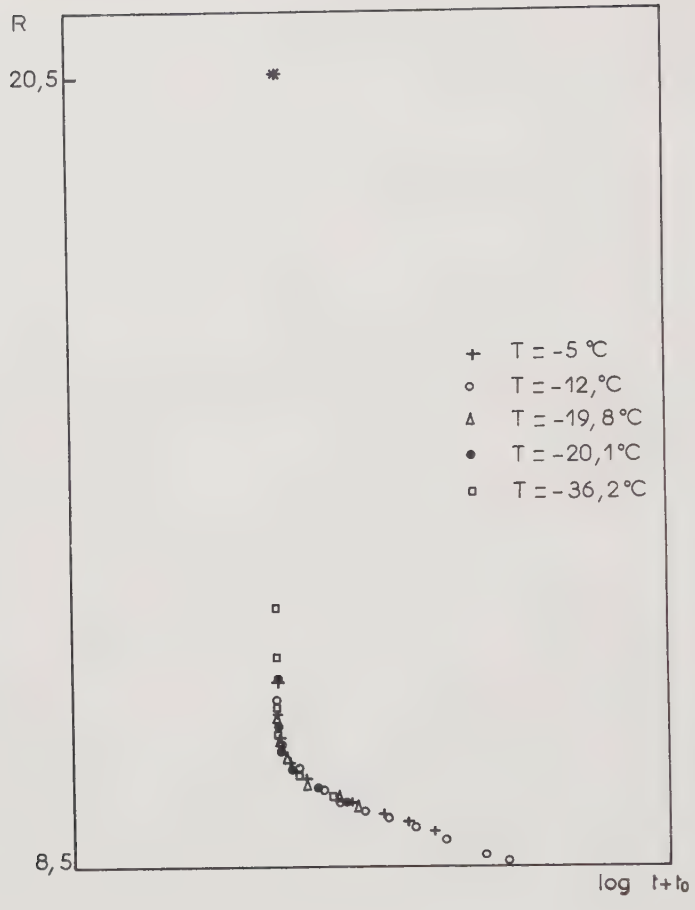


Figure XXII bis : Superposition des courbes cinétiques de la guérison des défauts de l'aluminium tracées en fonction de Log $(t + t_o)$ après avoir tenu compte de l'effet de mémoire.

2.8. Remarque sur le temps propre du système

Quelle différence existe-t-il entre le temps propre d'un système amphidrome et celui d'un système héréditaire ? Dans le cas de systèmes amphidromes, on superpose les courbes

$$(1) \qquad \alpha = f\,|\mathrm{Log}\,(kt)| = f\,\left|\mathrm{Log}\,\left(\frac{t}{\tau}\right)\right|$$

Dans le cas des systèmes héréditaires, on superpose les courbes

$$(2) \qquad \alpha = f\,\left|\mathrm{Log}\,\left(\frac{t + t_o}{\tau}\right)\right| = f\,\left|\mathrm{Log}\,\left(\frac{t}{t_o} + 1\right) + \mathrm{Log}\,\frac{t_o}{\tau}\right|$$

Ainsi, les systèmes amphidromes apparaissent comme des cas particuliers de systèmes héréditaires dans lesquels l'effet de mémoire serait négligeable. En effet, lorsque $t_o \ll 1$, $\frac{t}{t_o} + 1 \# \frac{t}{t_o}$ et la relation (2) se ramène à la relation (1).

Ce temps propre linéaire définit donc une classe de systèmes : les systèmes amphidromes constituent un sous-ensemble de cette classe. Il est commode de pouvoir facilement distinguer si un système possède ou non un temps propre linéaire.

2.6.1. Cas des systèmes amphidromes

Sur la courbe unique, on peut écrire :

$$\alpha = f\,|\mathrm{Log}\,(kt)| = f\,|\mathrm{Log}\,(k't')|$$

Considérons alors les deux ensembles de valeurs t et t' définis chacun sur une isotherme et reliés par la relation suivante :

$$\alpha(t) = \alpha(t')$$

Le système est amphidrome si le graphe représentatif de $t = f(t')$ est une droite passant par l'origine.

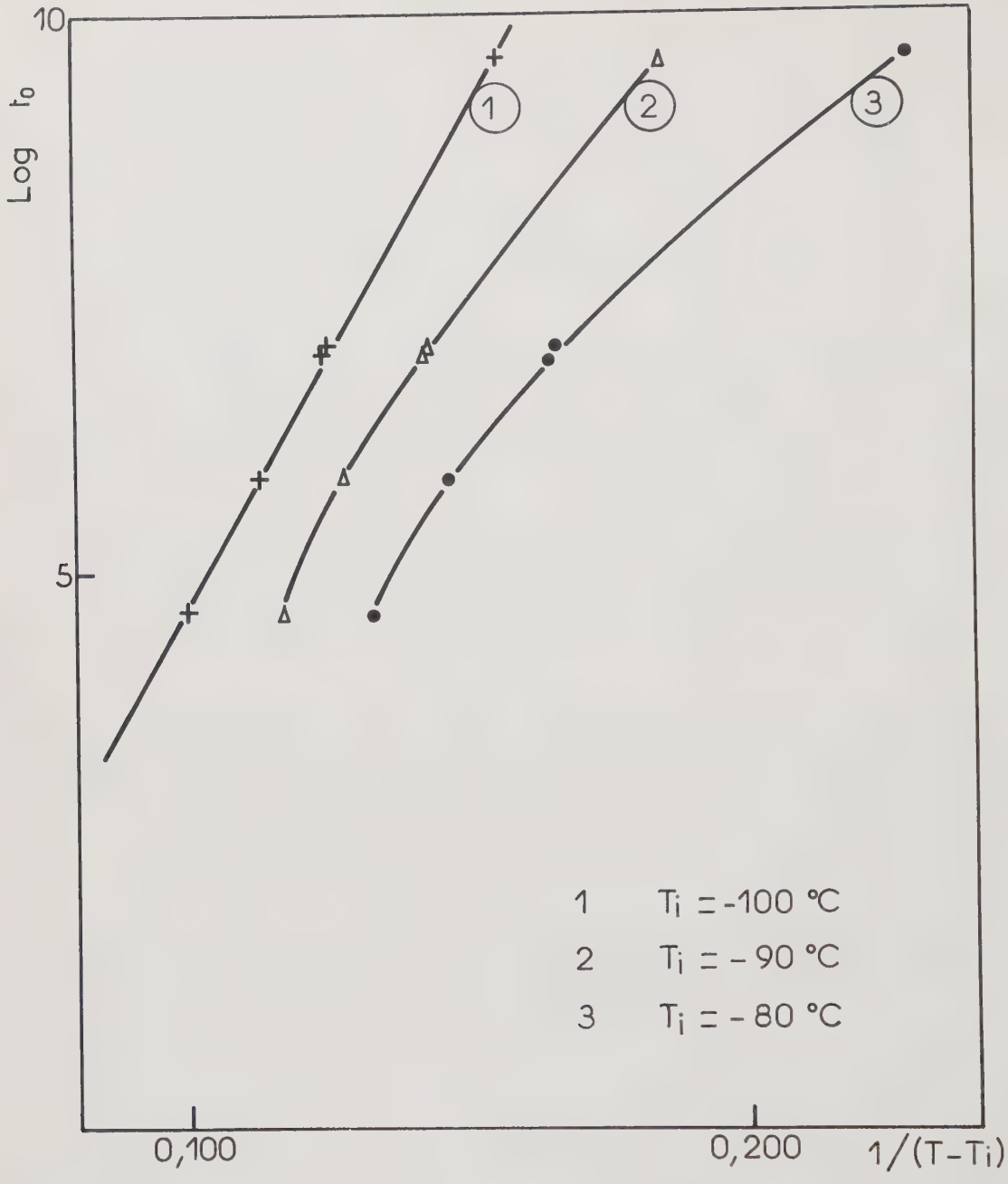


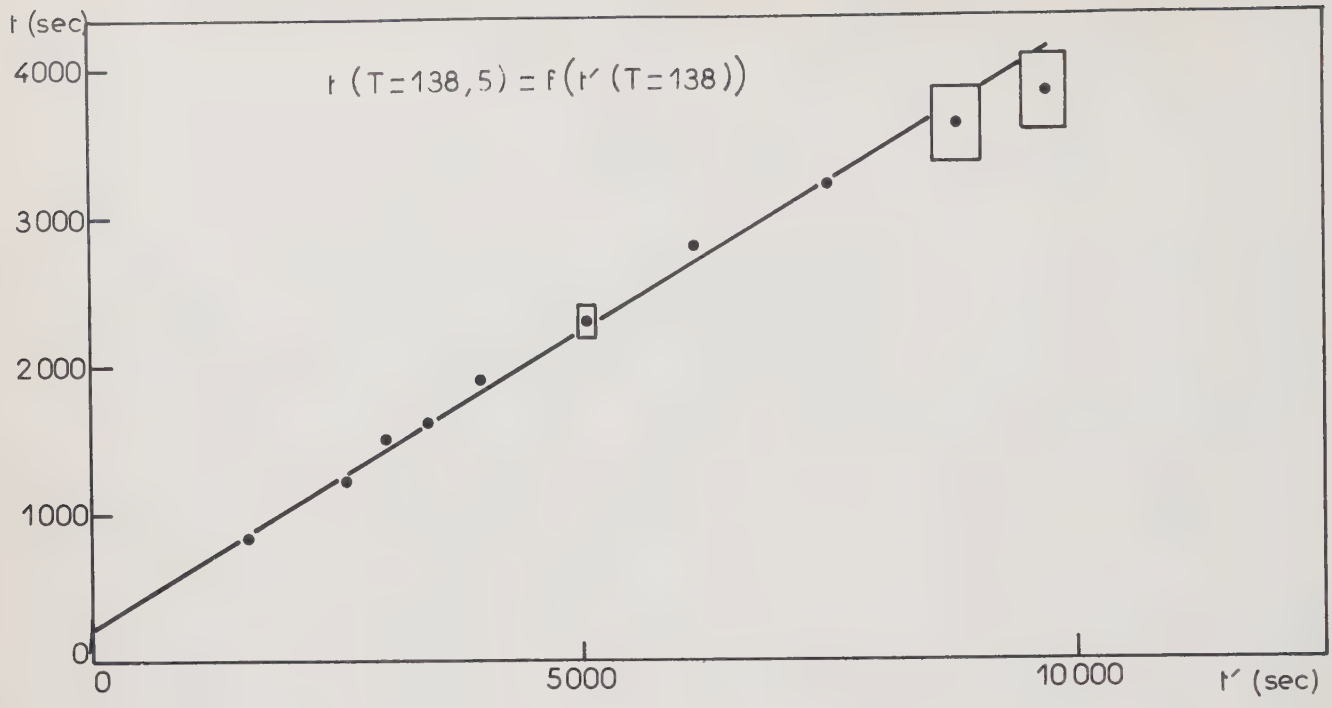
Figure XXIII

2.6.2. Cas des systèmes héréditaires à temps propre linéaire

Cette fois, sur la courbe unique, on peut écrire :

$$\alpha = f\,|\mathrm{Log}\,(t + t_o)| = \mathrm{Log}\,|(t' + t'_o)|$$

En traçant alors de la même façon que précédemment $t = f(t')$, on doit obtenir une droite ne passant plus nécessairement pas l'origine. C'est ce que nous avons vérifié sur les courbes cinétiques de la transformation allotropique du bromure d'ammonium (figure XXIV).


t (sec)
4000
3000
2000
1000
0
t (T=138,5) = f(t' (T=138))
0
5000
10 000
t' (sec)

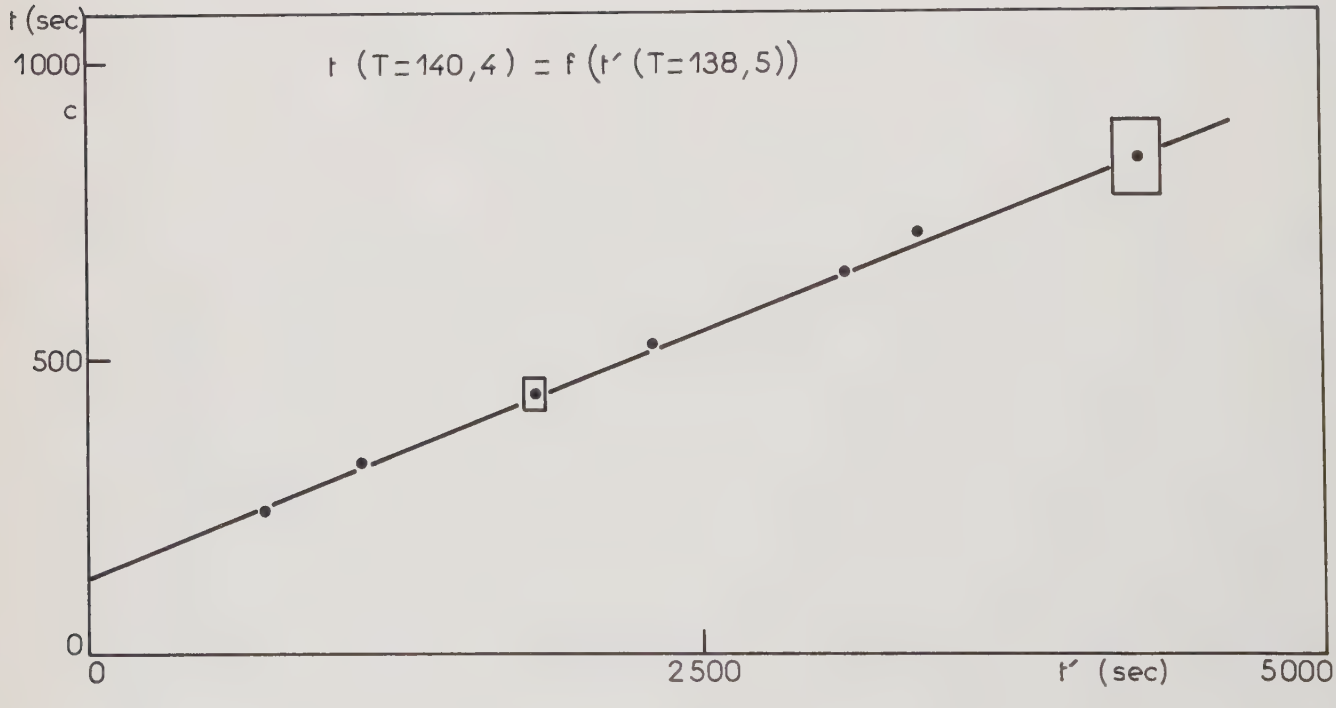

t (sec)
1000
c
500
0
t (T=140,4) = f (t' (T=138,5))
0
2500
t' (sec)
5000

Figure XXIV

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. PACAULT - C.R. Acad. Sci. Paris, C. 268 p. 383 (1969).

(2) A. PACAULT - Conférence à Dusseldorf (Mars 1971).

(3) T. VOGEL - Théorie des systèmes évolutifs.

(4) V. VOLTERRA - Sur la théorie mathématique des phénomènes héréditaires - J. Math. Pures et appliquées 7, 4, 9, 298 (1928).

(5) D. CHEVALIER - Thèse Bordeaux 1971.

(6) C. VIDAL - Thèse Bordeaux 1970.

(7) H. RICHARD - Thèse Bordeaux 1970.

RECHERCHE DE LA LOI D'EVOLUTION

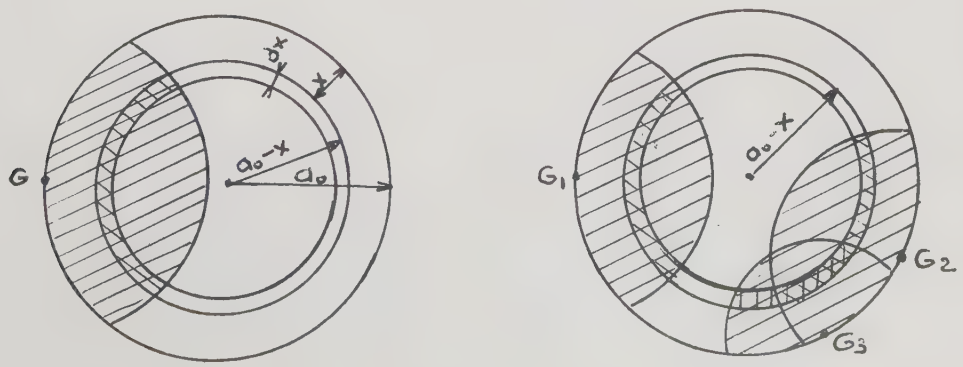
L'application de la cinétique phénoménologique de A. PACAULT nous a donc permis d'obtenir une courbe unique qui caractérise l'évolution du bromure d'ammonium de la forme cubique à la forme cubique face centrée. Cette courbe unique représente la variation du degré d'avancement en fonction du temps propre du système t^*. Quelle est alors l'expression mathématique de la loi de vitesse ?

Il faut remarquer que la courbe unique représente l'évolution une fois tenu compte de l'effet de mémoire : c'est-à-dire qu'elle doit représenter un processus simple.

La figure I montre que - Log (1 - α) en fonction de t^* est une droite sauf pour les petites valeurs de α. Il existe un modèle proposé par JOHNSON-NEHL (1) puis MAMPEL (2) dont la loi d'évolution présente le même aspect. Ce modèle considère une transformation provoquée par une germination à vitesse constante sur la surface du solide.

L'hypothèse de la germination à partir de la surface du solide est d'ailleurs plausible étant donné le montage utilisé pour étudier l'échantillon.

1 - Présentation rapide du modèle (3)



Les grains de l'échantillon sont représentés statistiquement par des sphères de rayon a_o. On découpe fictivement chacune de ces sphères par des surfaces concentriques de rayon $a_o - x$ et on cherche le degré de transformation $\alpha(x, t)$ à l'instant t de chacune des couches sphériques de rayon $a_o - x$ et d'épaisseur dx ainsi obtenue.

On appelle k_i la vitesse à laquelle progresse l'interface réactionnel suivant une direction perpendiculaire à la surface.

Le nombre de germes apparaissant à un instant donné θ par unité de temps et par unité de surface, est donné par la fonction $g(\theta)$. On définit alors les quantités suivantes :

$$F_s(x, t) = \int_0^{t - \frac{x}{k_i}} \pi \frac{a_o}{a_o - x} \left| k_i^2 (t - \theta)^2 - x^2 \right| g(\theta)\, d\theta$$

$$G_s(x, t) = \int_0^{t - \frac{2\,a_o - x}{k_i}} 4\pi\, a_o^2 g(\theta)\, d\theta + \int_{t - \frac{2a_o - x}{k_i}}^{t - \frac{x}{k_i}} \pi \frac{a_o}{a_o - x} \left| k_i^2 (t - \theta)^2 - x^2 \right| g(\theta)\, d\theta$$

Plusieurs cas sont à considérer pour calculer le degré de transformation des couches de rayon $a_o - x$

$0 < t < \frac{a_o}{k_i}$ pour $x < k_i t$ $\quad \alpha(x, t) = 1 - \exp \left| - F_s(x, t) \right|$

pour $x > k_i t$ $\quad \alpha(x, t) = 0$

$\frac{a_o}{k_i} < t < \frac{2a_o}{k_i}$ pour $x < 2a_o - k_i t$ $\quad \alpha(x, t) = 1 - \exp \left| - F_s(x, t) \right|$

pour $x > 2a_o - k_i t$ $\quad \alpha(x, t) = 1 - \exp \left| - G_s(x, t) \right|$

$t > \frac{2a_o}{k_i}$ quel que soit x $\quad \alpha(x, t) = 1 - \exp \left| - G_s(x, t) \right|$

Le degré d'avancement de la réaction, quant à lui, se met sous la forme :

$$\alpha = \int_0^{a_o} \frac{3(a_o - x)^2}{a_o^3} \alpha(x, t)\, dx$$

Si on suppose que la germination se produit à vitesse constante, on peut écrire :

$$g(\theta) = k_g$$

$$F_s(x, t) = \pi k_g \frac{a_o}{a_o - x} \left| \left(\frac{k_i^2 t^3}{3} - x^2 t + \frac{2x^3}{3k_i} \right) \right|$$

et $$G_s(x, t) = 4 \pi k_g \left| a_o^2 t - \frac{a_o}{3k_i} (4 a_o^2 - 2a_o x + x^2) \right|$$

On introduit alors les quantités réduites suivantes :

$$As(0) = \frac{4\pi a_o^3 k_g}{k_i}$$

$$\tau = \frac{k_i t}{a_o}$$

$$\xi = \frac{x}{a_o}$$

La grandeur As(0) a une signification physique : elle représente le nombre fictif de germes apparaissant en moyenne sur chaque sphère pendant le temps $\frac{a_o}{k_i}$ que mettrait un germe né sur la surface pour atteindre le centre de la sphère.

En posant :

$$\zeta = (1 - \xi) \sqrt{\frac{As(0)}{3}}$$

et $$I(As(0)) = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{As(0)} \right)^{3/2} \exp (As(0)) \left| \sqrt{\frac{As(0)}{3}} \exp \left(\frac{As(0)}{3} \right) - \int_0^{\sqrt{\frac{As(0)}{3}}} \exp(\zeta^2) d\zeta \right|$$

on peut écrire le degré d'avancement sous la forme :

$$\alpha = 1 - 3 \exp (- As(0) \tau) I (As(0)).$$

Le calcul montre que la réaction suit une loi d'ordre un à partir de l'instant $\tau = 2$: la vitesse de germination limite alors le développement de la réaction et la loi d'évolution peut s'écrire

$$1 - \alpha = \exp (- As(0) \tau) \qquad (1)$$

τ	$A_{S(0)} = 0{,}40$		$A_{S(0)} = 0{,}50$		$A_{S(0)} = 0{,}60$		$A_{S(0)} = 0{,}70$	
	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	α	$\frac{d\alpha}{d\tau}$
0,05	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,10	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0003	0,0000	0,0003
0,15	0,0000	0,0006	0,0000	0,0008	0,0000	0,0010	0,0000	0,0011
0,20	**0,0001**	**0,0015**	**0,0001**	**0,0018**	**0,0001**	**0,0022**	**0,0001**	**0,0026**
0,25	0,0002	0,0028	0,0002	0,0035	0,0003	0,0042	0,0003	0,0050
0,30	0,0004	0,0048	0,0005	0,0060	0,0006	0,0072	0,0006	0,0084
0,35	0,0007	0,0074	0,0008	0,0093	0,0010	0,0112	0,0012	0,0130
0,40	**0,0011**	**0,0109**	**0,0014**	**0,0136**	**0,0017**	**0,0163**	**0,0020**	**0,0190**
0,45	0,0018	0,0151	0,0022	0,0189	0,0027	0,0226	0,0031	0,0264
0,50	0,0027	0,0202	0,0033	0,0253	0,0040	0,0303	0,0046	0,0353
0,55	0,0038	0,0263	0,0048	0,0328	0,0057	0,0393	0,0067	0,0459
0,60	**0,0053**	**0,0333**	**0,0066**	**0,0415**	**0,0079**	**0,0498**	**0,0092**	**0,0580**
0,65	0,0072	0,0412	0,0089	0,0514	0,0107	0,0616	0,0125	0,0717
0,70	0,0094	0,0501	0,0118	0,0624	0,0141	0,0748	0,0164	0,0870
0,75	0,0122	0,0599	0,0152	0,0746	0,0182	0,0892	0,0212	0,1038
0,80	**0,0154**	**0,0706**	**0,0193**	**0,0878**	**0,0231**	**0,1050**	**0,0268**	**0,1220**
0,85	0,0192	0,0821	0,0240	0,1021	0,0287	0,1219	0,0334	0,1415
0,90	0,0237	0,0943	0,0295	0,1172	0,0353	0,1398	0,0410	0,1621
0,95	0,0287	0,1072	0,0357	0,1331	0,0427	0,1586	0,0497	0,1837
1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
1,03	0,0381	0,1291	0,0474	0,1598	0,0566	0,1899	0,0658	0,2194
1,06	0,0421	0,1375	0,0524	0,1700	0,0625	0,2019	0,0726	0,2330
1,10	0,0479	0,1489	0,0595	0,1839	0,0709	0,2180	0,0822	0,2512
1,13	0,0525	0,1575	0,0651	0,1943	0,0776	0,2300	0,0900	0,2647
1,16	0,0573	0,1662	0,0711	0,2047	0,0847	0,2420	0,0981	0,2781
1,20	**0,0642**	**0,1777**	**0,0796**	**0,2184**	**0,0947**	**0,2578**	**0,1096**	**0,2957**
1,23	0,0697	0,1863	0,0863	0,2286	0,1026	0,2694	0,1187	0,3086
1,26	0,0754	0,1948	0,0933	0,2387	0,1109	0,2808	0,1281	0,3211
1,30	0,0834	0,2060	0,1031	0,2518	0,1224	0,2955	0,1413	0,3371
1,33	0,0897	0,2142	0,1108	0,2613	0,1314	0,3061	0,1516	0,3486
1,36	0,0962	0,2222	0,1188	0,2706	0,1408	0,3164	0,1622	0,3596
1,40	**0,1053**	**0,2325**	**0,1298**	**0,2824**	**0,1537**	**0,3293**	**0,1769**	**0,3734**
1,43	0,1124	0,2399	0,1384	0,2908	0,1637	0,3384	0,1882	0,3829
1,46	0,1197	0,2470	0,1473	0,2988	0,1740	0,3470	0,1998	0,3918
1,50	0,1298	0,2560	0,1594	0,3088	0,1881	0,3576	0,2157	0,4026
1,53	0,1376	0,2623	0,1688	0,3157	0,1989	0,3647	0,2279	0,4097
1,56	0,1455	0,2682	0,1784	0,3220	0,2100	0,3712	0,2403	0,4160
1,60	**0,1564**	**0,2754**	**0,1914**	**0,3296**	**0,2250**	**0,3787**	**0,2571**	**0,4232**
1,63	0,1647	0,2802	0,2014	0,3346	0,2364	0,3835	0,2698	0,4275
1,66	0,1732	0,2845	0,2115	0,3389	0,2480	0,3875	0,2827	0,4309
1,70	0,1847	0,2895	0,2251	0,3437	0,2640	0,3916	0,3000	0,4339
1,73	0,1934	0,2926	0,2355	0,2464	0,2753	0,3937	0,3131	0,4351
1,76	0,2022	0,2950	0,2459	0,3484	0,2872	0,3949	0,3261	0,4353
1,80	**0,2141**	**0,2974**	**0,2599**	**0,3499**	**0,3030**	**0,3952**	**0,3435**	**0,4341**
1,83	0,2230	0,2984	0,2704	0,3501	0,3148	0,3943	0,3565	0,4319
1,86	0,2320	0,2987	0,2809	0,3495	0,3266	0,3926	0,3694	0,4288
1,90	0,2439	0,2980	0,2948	0,3474	0,3423	0,3887	0,3865	0,4230
1,93	0,2528	0,2967	0,3052	0,3448	0,3539	0,3848	0,3991	0,4175
1,96	0,2617	0,2946	0,3155	0,3414	0,3653	0,3798	0,4115	0,4109

Tant que $\tau < 2$, les valeurs de α nous sont données par des tables (3) établies à l'aide de calculatrices électroniques. Le tableau II nous a ainsi permis de tracer la droite $\tau = \frac{k_i\ t}{a_o}$ pour les valeurs $\tau < 2$ et de déterminer par la même occasion $As(0) = 0.4$. On remarque alors que la pente de la droite $- \text{Log}\ (1 - \alpha) = f(t)$ (fig. XXV) est bien égale à $\frac{k_i}{a_o}\ (As(0))$ ainsi que le laisse prévoir l'égalité (1). Le modèle de MAMPEL décrit donc une transformation dont la loi d'évolution est comparable à celle de la transition allotropique du bromure d'ammonium.

Les légers écarts observés avec la courbe théorique peuvent d'ailleurs s'expliquer par le fait que la transition s'accompagne d'une forte augmentation de volume (4) : pour compléter le modèle, il faudrait donc considérer a_o comme une fonction du degré d'avancement. Une telle complication nécessitait de longs calculs et notre propos n'était pas de constituer un nouveau modèle. (fig. XXVI).

2 - Etablissement d'une relation empirique entre l'effet de mémoire et l'énergie d'activation dans le cas de la transition allotropique du bromure d'ammonium

La figure XXVII montre que les tangentes menées aux points d'inflexions aux courbes $\alpha = f(\text{Log}\ t)$ concourent toutes en un même point. Après avoir déterminé ainsi que nous l'avons fait l'expression mathématique de la loi d'évolution, on peut espérer tirer profit de cette constatation.

Pour la commodité des calculs, nous exprimons la loi d'évolution sous la forme :

$$\alpha = 1 - A\ e^{-\ Bt^*}$$

où $t^* = k(t + t_o)$

t_o = facteur mesurant l'effet de mémoire

k = constante de vitesse

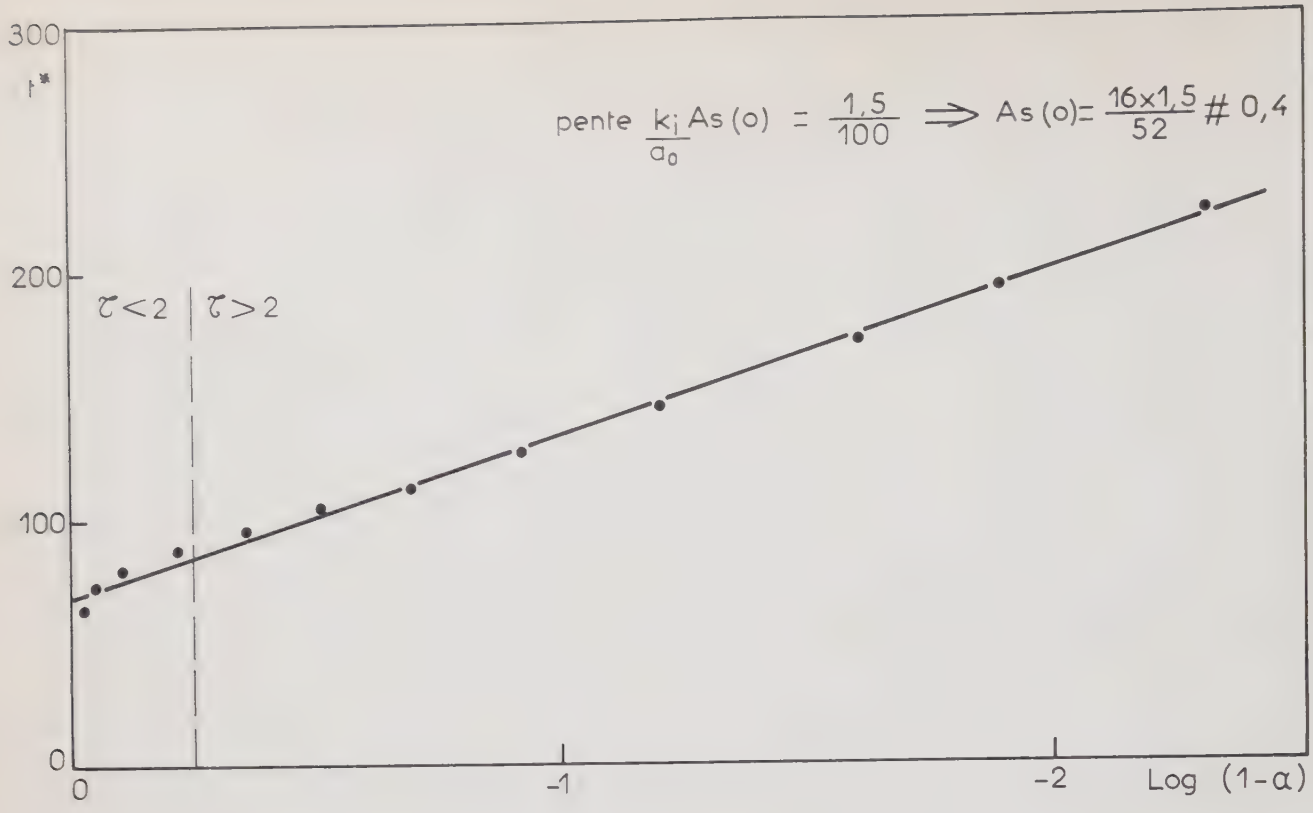
On trace donc $\alpha = f(x)$ après avoir posé $x = \text{Log}\ t$.

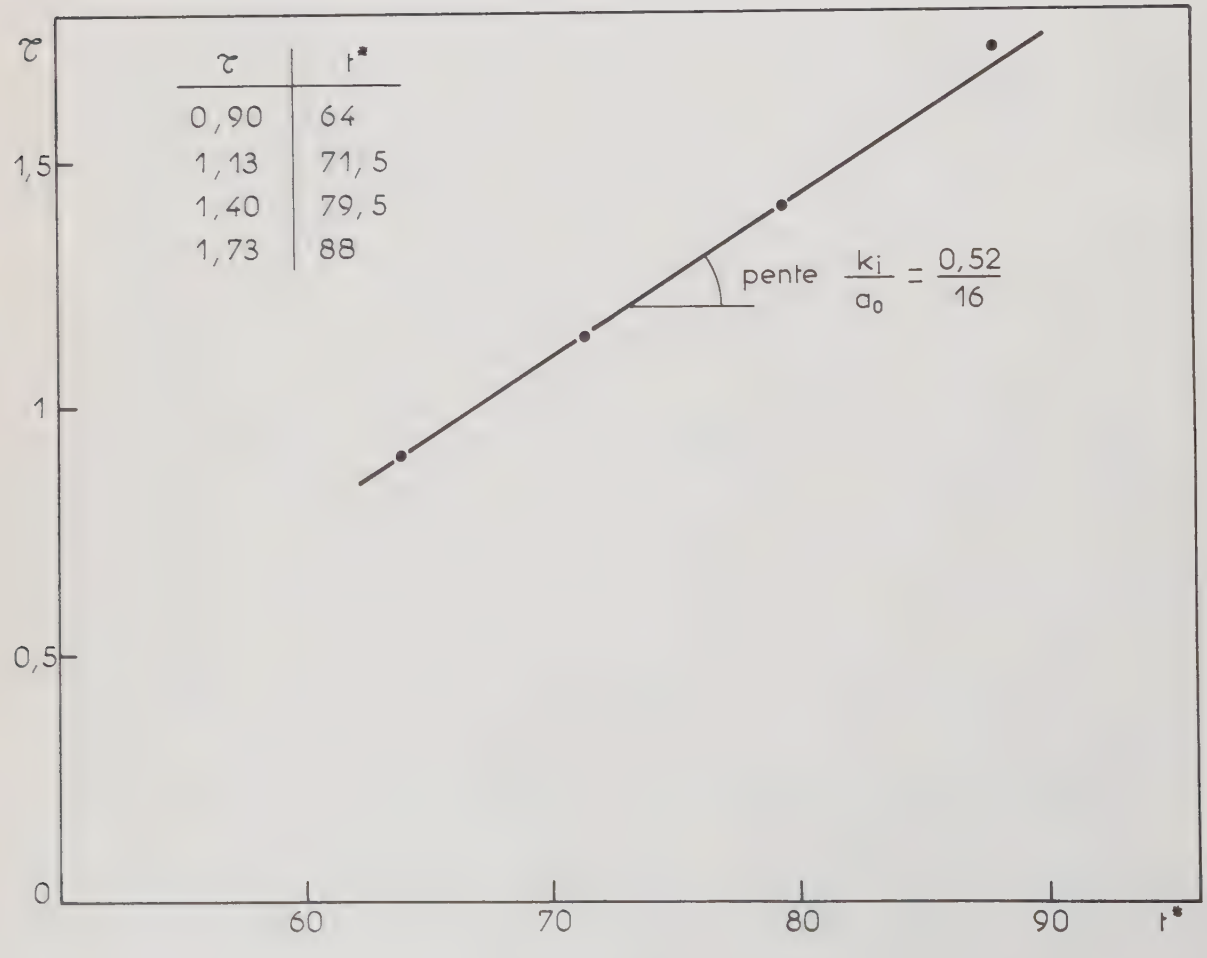
Et on écrit : $\alpha = 1 - A\ e^{-Bk(e^x + t_o)}$

$$\frac{d\alpha}{d_x} = AB\ k\ e^{-\ |Bk\ (e^x + t_o)|\ +\ x}$$

$$\frac{d^2\alpha}{dx^2} = AB\ k\ e^{-\ |Bk\ (e^x + t_o)|\ +\ x}\ |-\ Bk\ e^x + 1|$$

On peut alors déterminer l'abscisse du point d'inflexion $q = \text{Log}\ \frac{1}{Bk}$ (1)





τ	t*
0,90	64
1,13	71,5
1,40	79,5
1,73	88

Figure XXV

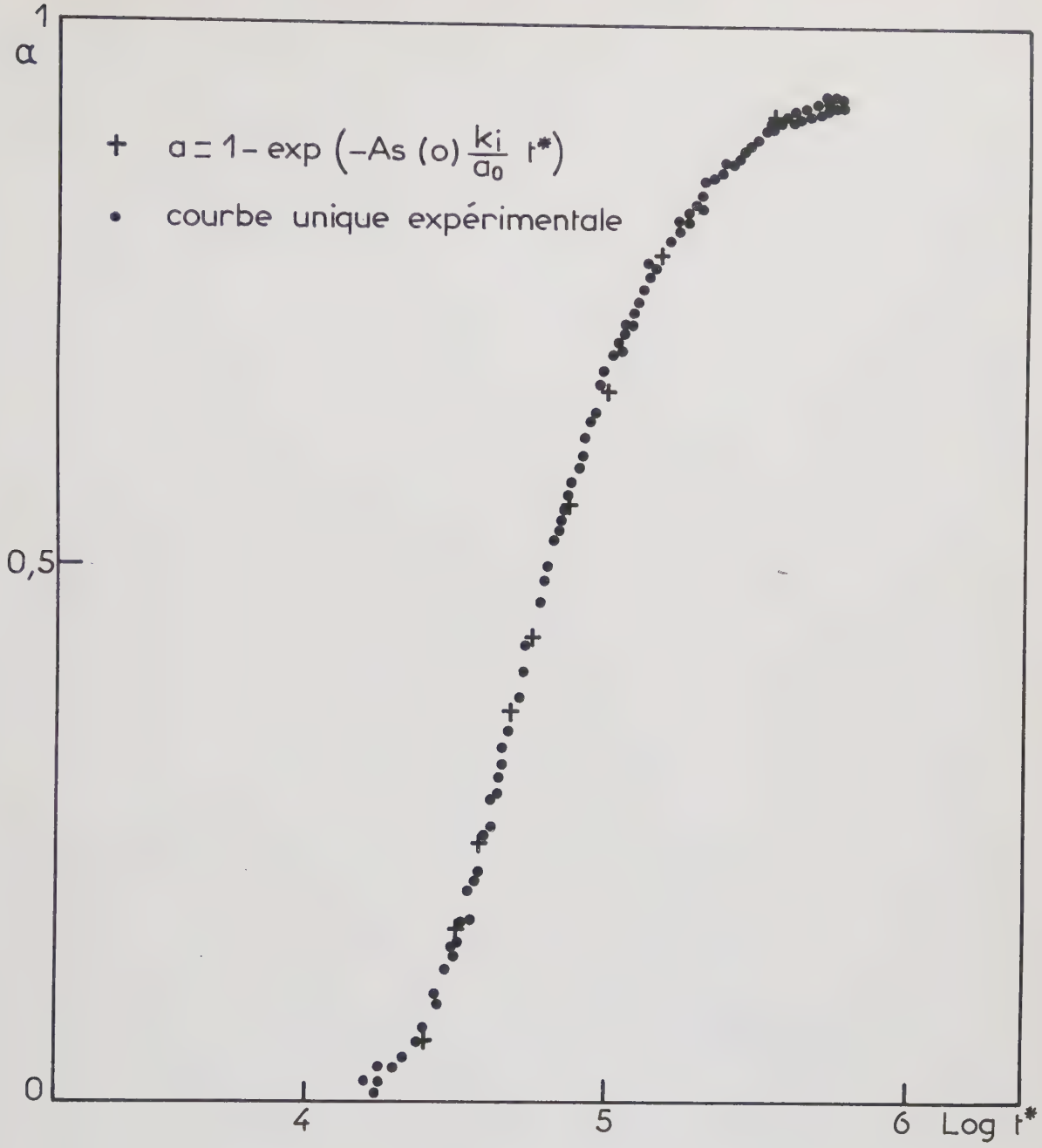

1
α
+ α = 1 - exp (-As (o) ki/a0 t*)
• courbe unique expérimentale
0,5
0
4
5
6
Log t*

Figure XXVI

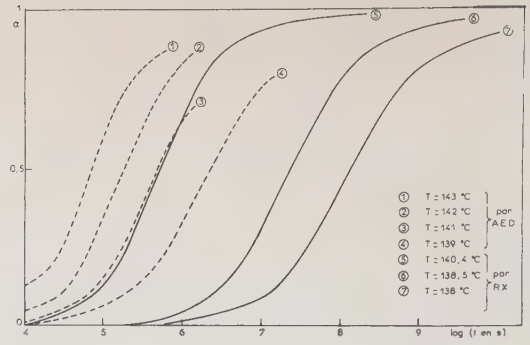


Figure XXVII

L'ordonnée du point d'inflexion $\alpha_i = 1 - A \exp |- (1 + B k t_o)|$ (2)

La pente de la tangente au point d'inflexion $p = A \exp |- (1 + B k t_o)|$ (3)

La tangente au point d'inflexion est de la forme $y = px + m$.

Les égalités (1) (2) (3) permettent d'obtenir aisément l'expression $m = 1-p(1+q)$.

L'équation de la tangente est donc : $y = px + 1 - p (1 + q)$.

On a pu déterminer expérimentalement qu'elle passe par un point fixe (X, Y). Cela donne une relation entre p et q

$$p(X - 1 - q) = Y - 1.$$

Soit, en remplaçant p et q par leur expression en fonction de k et t_o

$$A\, e^{-(1 + Bkt_o)} \left| X - 1 - \text{Log} \frac{1}{Bk} \right| = Y - 1.$$

Soit $$- A (1 + Bkt_o) + \text{Log} (X - 1 + \text{Log } B k) = \text{Log} (Y - 1)$$

On pose alors $\lambda = X - 1$

$- \mu = A + \text{Log} (Y - 1)$

et on obtient une relation entre t_o et k

$$t_o = \frac{1}{k} \times \frac{1}{AB} \left| \text{Log} (\lambda + \text{Log} (Bk)) + \mu \right| \qquad (4)$$

Or, nous avons déjà proposé une loi de variation pour t_o en fonction de ΔT, l'écart à la température d'équilibre :

$$t_o = a\, e^{\frac{p}{\Delta T}}$$

Dans l'expression (4), nous pouvons négliger en première approximation la variation de Log (λ + Log Bk) devant celle de Bk. A cette approximation près, la variation de Log k en fonction de $\frac{1}{\Delta T}$ devra alors être linéaire et de pente négative : c'est ce que nous avons vérifié sur la figure XIX . Cela implique aussi évidemment que dans le cadre de l'approximation proposée, $kt_o = K$. La relation $kt_o = K$ que nous retrouvons ainsi après l'avoir établie phénoménologiquement au chapitre précédent, confirme la bonne concordance entre la loi d'évolution du système par rapport à son temps propre et celle déduite du modèle de MAMPEL.

Remarque : Il est facile de voir que la pente au point d'inflexion des courbes d'évolution tracées en fonction de Log ($t + t_o$) est de valeur constante du fait de la possibilité de superposition. Cette constatation nous conduit bien évidemment à écrire encore une fois la relation $kt_o = K$.

CONFRONTATION DES DEUX ANALYSES

D'une part, la phénoménologie nous a permis de déterminer d'emblée le facteur t_o, mesurant l'effet de mémoire, et k, par le fait que les courbes $\alpha = f\ |\mathrm{Log}\ (t + t_o)|$ sont superposables. Nous avons pu de la sorte établir la relation :

$$kt_o = K$$

D'autre part, à l'aide d'un modèle, nous avons proposé une loi d'évolution capable de paramétrer la courbe cinétique obtenue après la superposition. Nous avons alors pu écrire après approximation :

$$kt_o = K$$

à la suite d'un développement mathématique.

La question peut alors se poser de savoir si cette relation est ou non une approximation comme le suggère le modèle ?

Sans y répondre, on peut cependant noter que le modèle lui-même n'est valable qu'au prix d'un ajustement réalisé grâce à la phénoménologie ainsi que nous l'avons déjà souligné.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W.A. JOHNSON, R.F. NEHL - Trans. Amer. Inst. Ming. Metall - Engrs - 1939, 135 (416-458).

(2) K.L. MAMPEL - Z. Phys. Chem., 1940 A 187 (43-57) et (235-249).

(3) B. DELMON - Introduction à la cinétique hétérogène 1969.

(4) B. BESSET, M. SOUSTELLE - Bulletin Société Chimique de France, 5, 1448 (1969).

CONCLUSION

En définitive, nous avons été amené à mettre au point un appareil susceptible de suivre par radiocristallographie la transformation d'un composé cristallisé.

Grâce à lui, nous avons étudié la transition allotropique du bromure d'ammonium de la forme cubique à la forme cubique face centrée. Nous avons également confirmé les résultats de cette étude par une exploitation originale des résultats obtenus par analyse enthalpique différentielle.

Nous avons constaté que ces courbes cinétiques ont une forme sigmoïde : cependant, elles ne peuvent être représentées par les équations proposées par JOHNSON-MELL, AUSTIN RICKETT, MAMPEL, etc. généralement utilisées pour interpréter les cinétiques de changement de phase.

Par contre, l'application de la cinétique phénoménologique proposée par A. PACAULT nous a permis d'une part, de classer le système étudié parmi les systèmes héréditaires, d'autre part, de définir un facteur qui mesure l'effet de la mémoire sur ce système. Après avoir tenu compte de cet effet de mémoire, nous avons réussi à tracer une courbe unique pour représenter l'évolution du système. Nous avons pu de la sorte élucider le mécanisme de la transformation, et l'analyser alors par un modèle de MAMPEL.

De la même façon, nous avons pu affirmer que la guérison de défauts de l'aluminium obéit à la loi d'évolution d'un système héréditaire.

Nous avons alors proposé empiriquement une loi de variation de l'effet de mémoire en fonction de la température. Cette loi s'applique de façon satisfaisante pour chacune des deux études.

Ce travail montre les renseignements qu'apporte l'approche phénoménologique d'une étude cinétique quand bien même le recours aux modèles classiques a échoué.

Dans cette perspective, il pourrait être fructueux de mettre en évidence le lien qui paraît exister entre l'effet de mémoire et le degré d'organisation du système tant dans un but prévisionnel que dans un but d'appréhension des mécanismes réactionnels : ainsi, l'effet de mémoire mis en évidence sur quelques systèmes physiques, pourrait avoir un domaine d'application beaucoup plus vaste. C'est une des voies qui semble désormais s'ouvrir à la cinétique phénoménologique.

Vu et approuvé

Bordeaux, le

Le Président de l'Université

de Bordeaux I

Imprimerie du C.R.P.P.

33 - TALENCE

- 1972 -